

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

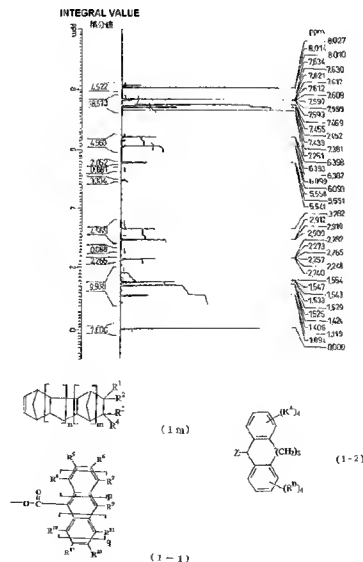
(10) 国際公開番号
WO 03/033454 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 69/76, 69/753, C08G 61/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10433
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-313178 2001 年 10 月 10 日 (10.10.2001) JP
特願 2002-39120 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002) JP
特願 2002-49481 2002 年 2 月 26 日 (26.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 番 2 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮木 伸行 (MIYAKI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 宮本 佳和 (MIYAMOTO, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 福原 誠二 (FUKUHARA, Seiji) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 大月 敏敬 (OOTSUKI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岩見谷 周志 (IWAMIYA, Shushi); 〒101-0052 東京都千代田区神田小川町 3-6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: NORBORNENE DERIVATIVE AND NORBORNENE POLYMER OBTAINED THEREFROM THROUGH RING-OPENING POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: ノルボルネン誘導体およびそのノルボルネン系開環重合体



(57) Abstract: A novel norbornene derivative represented by the following general formula (1m). The norbornene derivative is subjected to ring-opening polymerization or subjected to ring-opening polymerization and subsequently to hydrogenation. Thus, a ring-opening polymerization polymer or a product of hydrogenation thereof can be obtained which can especially have significantly reduced birefringence. (1m) [In the formula, at least one of R¹ to R⁴ is a group selected between an aromatic-ring-containing group represented by the following general formula (1-1) and an aromatic-ring-containing group represented by the general formula (1-2); [wherein one of R¹, R³, and Z is a group represented by the formula -C(O)O-].

[続葉有]

WO 03/033454 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

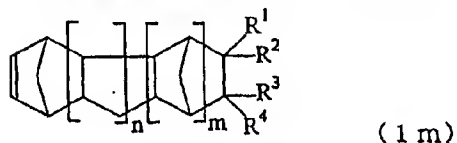
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

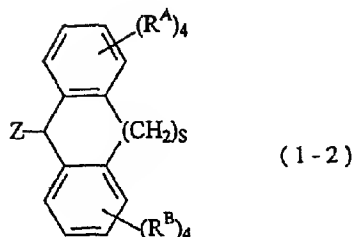
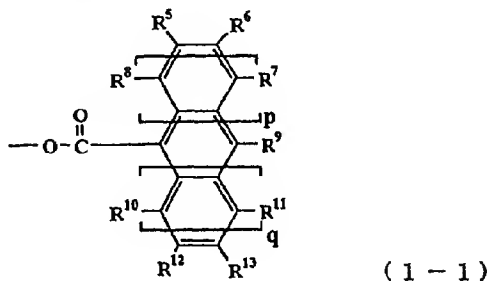
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

下記一般式 (1 m) で表わされる新規ノルボルネン誘導体を提供する。
。該ノルボルネン誘導体を、開環重合して、または、開環重合に引き続き水素添加することにより、特に低複屈折性に優れた開環重合体またはその水素添加物を得ることができる。



[式中、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも一個は、下記一般式 (1-1) で表される芳香環を有する基および一般式 (1-2) で表される芳香環を有する基から選ばれる基である。]



[式中、 R^A 、 R^B またはZのうち1個は、式： $-C(O)O-$ で表わされる基である。]

明 細 書

ノルボルネン誘導体およびそのノルボルネン系開環重合体

5 技術分野

本発明は優れた透明性および低複屈折を兼ね備えた環状オレフィン系重合体の前駆体モノマー化合物に関する。

また、本発明は、優れた透明性と低複屈折性を兼ね備えたノルボルネン系開環重合体に関する。

10

背景技術

従来、透明樹脂は自動車部品、照明機器、電気部品など通常の透明性が要求される成形品の材料として用いられ、特に最近においては、光学的性質が重視される光学材料としての応用が進みつつある。かかる用途
15 に好適に用いられる透明樹脂として、ポリカーボネート系樹脂やアクリル系樹脂が知られている。しかし、アクリル系樹脂は透明性に優れているが、耐熱性や耐水性等の点で問題がある。一方、ポリカーボネート系樹脂は、耐熱性や耐水性においてはアクリル系樹脂より優れているが、複屈折率が高いなどの問題がある。

20 このため、最近では、透明性、耐水性（低吸水性）、低複屈折性、耐熱性などを兼ね備えている環状ポリオレフィン系樹脂が光学材料用の透明樹脂として用いられてきている。

環状オレフィン類をモノマーとして合成されるポリマーは、主鎖骨格に嵩高い脂環構造を有することから非晶性ポリマーとなり、優れた透明
25 性、耐熱性を示し、かつ、光学歪みが小さい、低吸水性、耐酸・アルカリ性および高い電気絶縁性を有するなどの特徴があることから、ディスプレイ用途（位相差フィルム、拡散フィルム、液晶基板、タッチパネル

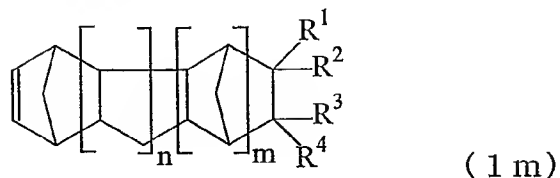
用フィルム、導光板等)、光学レンズ用途、光ディスク用途(CD、MD、CD-R、DVD等)、光ファイバー用途、光学フィルム/シート用途、光半導体封止用途、プリント基板用途(硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント基板等)、透明導電性フィルム用
 5 基板として開発が行われてきた。その様な環状オレフィン類の中でも、特に反応性の高いノルボルネン類を前駆体とする環状オレフィン系ポリマーの開発が中心に行われてきた。

上述の様な環状オレフィン系ポリマーは、通常、射出成形法及び溶融押出成形法等による成形加工によって製品化されるが、従来の環状オレ
 10 フィン系ポリマーでは成形工程時のポリマー配向によって生じる複屈折性が要求特性に対して不十分な場合があり、その結果、得られる光学製品の光学特性も要求特性を満たせない場合があった。近年のエレクトロニクス技術の向上に伴い、従来の環状オレフィン系ポリマーの優れた透
 15 明性、耐熱性等は維持したまま、ポリマーの配向によって生じる複屈折性が小さくなるような材料の開発が強く望まれるようになったが、その様な材料は未だ見出されていなかった。

発明の開示

本発明は、第一に、

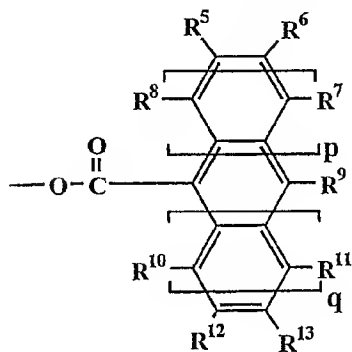
20 下記的一般式(1m)：



[式中、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1個は、下記一般式(1-1)で表される芳香環を有する基および一般式(1-2)で表される芳香環を有する基からなる群から選ばれる基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に残余

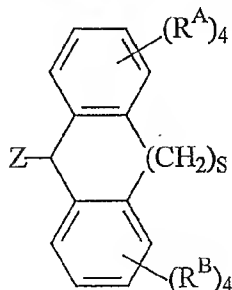
の基が存在する場合にはそれらは独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の 1 価の炭化水素基；または 1 価の極性基を表わし、m および n は独立に 0 ～ 2 の整数である。]

- 5 で表わされるノルボルネン誘導体を提供する。



(1-1)

- [式中、 $R^5 \sim R^{13}$ は、独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の 1 価の炭化水素基；または 1 価の極性基を表し、p および q は独立に 0 ～ 2 の整数であり、ただし、 $p = q = 0$ の場合は、 R^6 と R^9 および／または R^{13} と R^9 は相互に結合して炭素環または複素環（これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。）を形成するか、あるいは、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{12} および R^{13} のうち少なくとも一つは置換もしくは非置換の芳香族基である。]

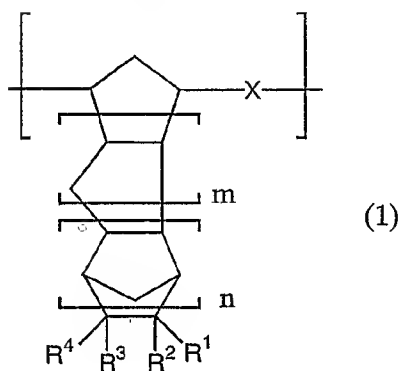


(1-2)

〔式中、Z、 R^A 及び R^B は、独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表し、ただし、 R^A 、 R^B またはZのうち1個は、式（1-2）中の環構造を構成する炭素原子にカルボニル基側で結合する、式： $-C(O)O-$ で表わされる基であり、sは0または1以上の整数である。〕

本発明は、第二に、

下記一般式（1）：



10

〔式中、Xは式： $-CH=CH-$ で表される基または式： $-CH_2-CH_2-$ で表される基であり、m、n、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、上記一般式（1 m）に関して定義のとおりである。〕

で表される構造単位(1)を含み、複数存在するXは同一または異なるノ

15 ノルボルネン系開環重合体を提供する。

本発明は、第三に、前記一般式（1 m）で表わされるノルボルネン誘導体を含むノルボルネン系単量体を開環重合することを特徴とする、前記一般式（1）（但し、Xは式： $-CH=CH-$ で表される基である。）で表される構造単位(1)を有するノルボルネン系開環重合体の製造方法を提供する。

20

さらに、本発明は、第四に、前記一般式(1m)で表わされるノルボルネン誘導体を含むノルボルネン系単量体を開環重合し、さらに水素添加することを特徴とする、前記一般式(1)(但し、Xは式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基である。)で表される構造単位(1)を有するノルボルネン系開環重合体の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた5-(4-ビフェニルカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの ^1H -NMRスペクトルである。

第2図は、実施例1で得られた5-(4-ビフェニルカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの赤外線吸収(IR)スペクトルである。

第3図は、実施例2で得られた5-(2-ナフタレンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの ^1H -NMRスペクトルである。

第4図は、実施例2で得られた5-(2-ナフタレンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの赤外線吸収(IR)スペクトルである。

第5図は、実施例3で得られた5-(1-ナフタレンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの ^1H -NMRスペクトルである。

第6図は、実施例3で得られた5-(1-ナフタレンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの赤外線吸収(IR)スペクトルである。

第7図は、実施例4で得られた5-(9-アントラセンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの ^1H -NMRスペクトル

ルである。

第 8 図は、実施例 4 で得られた 5 - (9 - アントラセンカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンの赤外線吸収 (I R) スペクトルである。

5 第 9 図は、実施例 5 で得られた 5 - (9 - フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンの ^1H -NMR スペクトルである。

第 10 図は、実施例 5 で得られた 5 - (9 - フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンの赤外線吸収 (I R)
10 スペクトルである。

第 11 図は、実施例 6 で得られた重合体の ^1H -NMR スペクトルである。

第 12 図は、実施例 6 で得られた重合体の赤外線 (I R) 吸収スペクトルである。

15 第 13 図は、実施例 7 で得られた重合体の ^1H -NMR スペクトルである。

第 14 図は、実施例 7 で得られた重合体の赤外線 (I R) 吸収スペクトルをである。

第 15 図は、実施例 8 で得られた重合体の ^1H -NMR スペクトルで
20 ある。

第 16 図は、実施例 8 で得られた重合体の赤外線 (I R) 吸収スペクトルである。

第 17 図は、実施例 9 で得られた重合体の ^1H -NMR スペクトルである。

25 第 18 図は、実施例 9 で得られた重合体の赤外線 (I R) 吸収スペクトルである。

第 19 図は、実施例 10 で得られた重合体の赤外線 (I R) 吸収ス

クトルである。

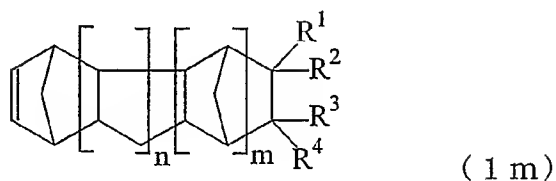
第20図は、実施例11で得られた重合体の赤外線（IR）吸収スペクトルである。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

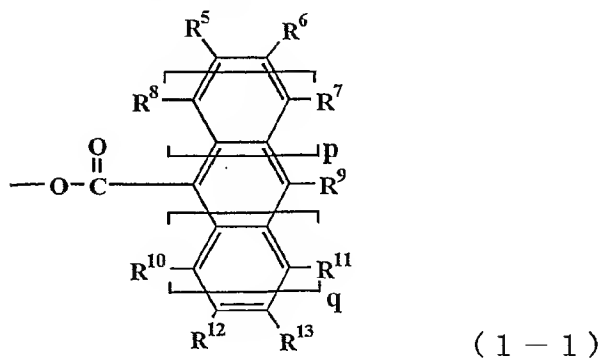
[ノルボルネン誘導体]

本発明のノルボルネン誘導体は、下記一般式（1m）で表わされる化合物である。

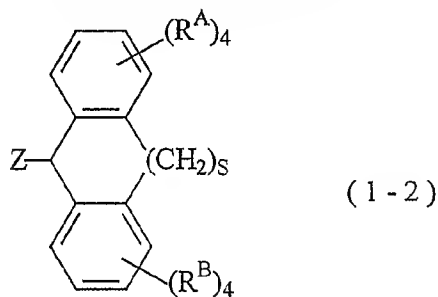


10

[式中、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1個は、下記一般式（1-1）で表される芳香環を有する基および一般式（1-2）で表される芳香環を有する基からなる群から選ばれる基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に残余の基が存在する場合にはそれらは独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表わし、mおよびnは独立に0～2の整数である。]



- 〔式中、 $R^5 \sim R^{13}$ は、独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表し、 p および q は独立に0～2の整数であり、ただし、 $p = q = 0$ の場合、 R^6 と R^9 および／または R^{13} と R^9 は相互に結合して炭素環または複素環（これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。）を形成するか、あるいは、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{12} および R^{13} のうち少なくとも一つは置換もしくは非置換の芳香族基である。〕



10

- 〔式中、 Z 、 R^A 及び R^B は、独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表し、ただし、 R^A 、 R^B または Z のうち1個は、式(1-2)中の環構造を構成する炭素原子にカルボニル基側で結合する、式： $-C(O)O-$ で表わされる基であり、 s は0または1以上の整数である。〕

【0001】

- 前記一般式(1m)、一般式(1-1)および一般式(1-2)において、 $R^1 \sim R^{13}$ 、 Z 、 R^A および R^B より表わされる、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基

；または1価の極性基について説明する。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

炭素原子数1～30の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基
5、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェ
10ニルスルホニル基、シアノ基等が挙げられる。

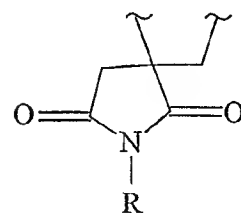
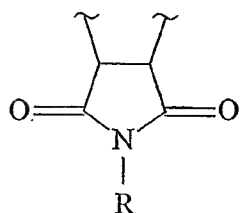
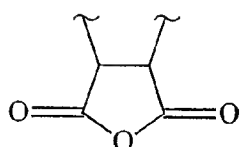
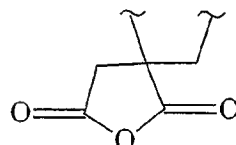
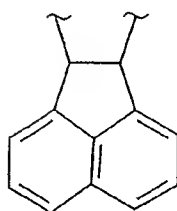
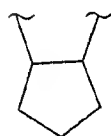
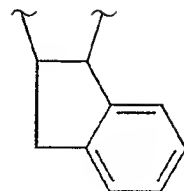
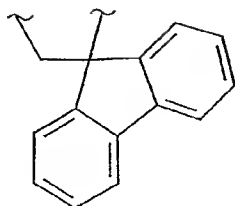
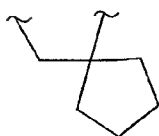
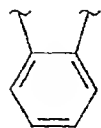
また、上記の置換または非置換の炭化水素基は直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基（linkage）を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば炭素原子数1～10の2価の炭化水素基（例えば、式： $-(CH_2)_m-$ （ m は1～10の整数）で表わされるアルキレン基
15）；酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む連結基（例えば、カルボニル基（ $-CO-$ ）、カルボニルオキシ基（ $-COO-$ ）、オキシカルボニル基（ $-OCO-$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、チオエーテル結合（ $-S-$ ）、イミノ基（ $-NH-$ ）、アミド結合（ $-NHCO-$ ）、シロキサン結合（ $-Si(R_2)O-$ （ここで、 R はメチル、エチル等のアルキル基）
20）；あるいはこれらの2種以上が組み合わさって連なったものが挙げられる。

1価の極性基としては、例えば、水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホン酸基、およびカルボキシ基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基

等が挙げられ；カルボニルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニリルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては第1級アミノ基等が挙げられ；アルコキシシリル基としては例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

上述のように、一般式(1-1)において、 $p = q = 0$ の場合は、 R^6 と R^9 および／または R^{13} と R^9 とが個々対になって相互に結合して、炭素環または複素環（これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成していてもよい。また、形成される炭素環または複素環は芳香族でもよいし、非芳香族でもよい。）を形成するか、あるいは、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{12} および R^{13} のうち少なくとも一つは置換もしくは非置換の芳香族基である。この芳香族基に置換される基としては、シアノ基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、イミド基、アミノ基、アシル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記 $p = q = 0$ の場合に、例えば、 R^6 と R^9 が結合してベンゼン環を形成し、 R^5 、 R^{12} 及び R^{13} が水素原子であると、一般式(1-1)で表される基は、2-ナフタレンカルボニルオキシ基となる。 R^6 と R^9 および／または R^{13} と R^9 とが個々対になって相互に結合して、環構造を形成した例を下に部分的に示す。

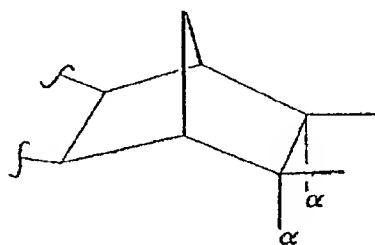


〔上記の式中、Rは炭素原子数1～20の炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基を示す。〕

また、上記一般式（1-2）において、sは0または1以上の整数、好ましくは0～2、特に好ましくは0である。

一般式（1m）において、n=0、かつm=0または1の場合に、R

$R^1 \sim R^4$ のうち一般式(1-1)および一般式(1-2)で表わされる置換基からなる群から選ばれる基が、下記式(3)で表わされる部分構造式の α の位置に少なくとも1つ結合している立体異性体を少なくとも10モル%以上、好ましくは25モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上含むことが必要である。前記割合が10モル%以下の場合には、ポリマーを形成したときに、複屈折低減効果が期待できない。



(3)

また、同様に、一般式(1m)において、 $n=0$ 、かつ $m=0$ または1の場合に、 $R^1 \sim R^4$ のうちの1つのみが、一般式(1-1)または一般式(1-2)で表わされる置換基である立体異性体において、endo体/exo体のモル比は、通常、10/90~100/0、好ましくは25/75~100/0、より好ましくは50/50~100/0となる範囲である。

以下、一般式(1m)で表わされるノルボルネン誘導体について具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

本発明のノルボルネン誘導体としては、例えば、ノルボルネンアルコールと芳香族カルボン酸との反応で得られるエステル化合物等が挙げられ、より具体的には次の化合物を例示できる。

$\langle m=n=0, R^1 \sim R^4 = \text{一般式(1-1)で表される基の場合の例} \rangle$

- ・ 5-(1-ナフタレンカルボニルオキシ)-5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
- ・ 5-(1-ナフタレンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

13

- ・ 5 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- 5 ・ 5 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (2 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- 10 ・ 5 - (2 - ビフェニルカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (3 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- 15 ・ 5 - (3 - ビフェニルカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (9 - アントラセンカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (9 - アントラセンカルボニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- 20 ・ 5 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 6 - クロロビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 6 - クロロビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- 25 ・ 5 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
- ・ 5 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン

- . 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - (2-ナフタレンカルボニルオキシ) - 6 - フェニルビシクロ [
- 2. 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - (4-ビフェニルカルボニルオキシ) - 6 - フェニルビシクロ [
- 5 2. 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - (2-ナフタレンカルボニルオキシ) - 6 - フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - (4-ビフェニルカルボニルオキシ) - 6 - フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン
- 10 <m=n=0、 $R^1 \sim R^4$ =一般式(1-2)で表される基の場合の例>
- ・ 5 - (9-フルオレンカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2
- . 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - (9-フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
- プト-2-エン
- 15 ・ 5 - (2-フルオレンカルボニルオキシ) - 5 - メチルビシクロ [2
- . 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - (2-フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
- プト-2-エン
- ・ 5 - (3-フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
- 20 プト-2-エン
- ・ 5 - (4-フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
- プト-2-エン
- ・ 5 - [1 - (9, 10-ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]
- ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン
- 25 ・ 5 - [2 - (9, 10-ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]
- ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン
- ・ 5 - [9 - (9, 10-ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

<m=1, n=0, $R^1 \sim R^4$ =一般式 (1-1) で表される基の場合の例>

- ・ 8- (1-ナフタレンカルボニルオキシ) -8-メチルテトラシクロ
- 5 [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (1-ナフタレンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0
- . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (2-ナフタレンカルボニルオキシ) -8-メチルテトラシクロ
- [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- 10 ・ 8- (2-ナフタレンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0
- . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (4-ビフェニルカルボニルオキシ) -8-メチルテトラシクロ
- [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (4-ビフェニルカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0
- 15 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (3-ビフェニルカルボニルオキシ) -8-メチルテトラシクロ
- [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (3-ビフェニルカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0
- . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- 20 ・ 8- (2-ビフェニルカルボニルオキシ) -8-メチルテトラシクロ
- [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (2-ビフェニルカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0
- . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (9-アントラセンカルボニルオキシ) -8-メチルテトラシク
- 25 ロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン
- ・ 8- (9-アントラセンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4.
- 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3-ドデセン

16

- ・ 8 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 9 - クロロテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 9 - クロロテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - 5 ・ 8 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 9 - メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 9 - メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 9 - フェニルテトラシク
10 ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 9 - フェニルテトラシク
ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) - 9 - フェノキシカルボニ
ルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - 15 ・ 8 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) - 9 - フェノキシカルボニ
ルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
- <m=1, n=0, R¹~R⁴=一般式(1-2)で表される基の場合の
例>
- ・ 8 - (9 - フルオレンカルボニルオキシ) - 8 - メチルテトラシクロ
20 [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - 8 - (9 - フルオレンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0.
1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (2 - フルオレンカルボニルオキシ) - 8 - メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - 25 ・ 8 - (2 - フルオレンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0.
1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン
 - ・ 8 - (3 - フルオレンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0

- ・ $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3 - ドデセン
- ・ 8 - (4 - フルオレンカルボニルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0
- ・ $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3 - ドデセン
- ・ 8 - [1 - (9, 10 - ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]
- 5 テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3 - ドデセン
- ・ 8 - [2 - (9, 10 - ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]
- テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3 - ドデセン
- ・ 8 - [9 - (9, 10 - ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]
- テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3 - ドデセン
- 10 <m=n=1、 $R^1 \sim R^4$ = 一般式 (1 - 1) で表される基の場合の例>
- ・ 12 - (1 - ナフタレンカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- ・ 12 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- 15 ・ 12 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- ・ 12 - (2 - ビフェニルカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- ・ 12 - (3 - ビフェニルカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 20 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- ・ 12 - (9 - アントラセンカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2
- ・ 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- <m=n=1、 $R^1 \sim R^4$ = 一般式 (1 - 2) で表される基の場合の例>
- ・ 12 - (9 - フルオレンカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 25 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン
- ・ 12 - (2 - フルオレンカルボニルオキシ) ペンタシクロ [9. 2.
- 1. $1^{4,7} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8}$] - 5 - ペンタデセン

・ 12 - [9 - (9, 10 - ジヒドロアントラセン) カルボニルオキシ]
] ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{4,7}. 0^{2,10}. 0^{3,8}] - 5 - ペンタ
 デセン

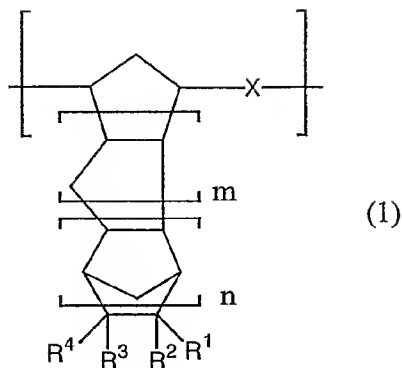
- これらのうち、一般式 1 において $m=1$ 、かつ $n=0$ であり、さらに
- 5 $R^1 \sim R^4$ の何れか 3 つが水素原子であり、残る $R^1 \sim R^4$ の一つが一般式 (1-1) または一般式 (1-2) で示される基であるノルボルネン誘導体が、得られる重合体の耐熱変形性が高く、かつ吸水性を低くするうえで好ましい。更に、5 - (2 - ナフタレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、5 - (4 - ビフェニルカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エンを用いることが、得ら
- 10 れる重合体が優れた低複屈折性の成形品を供給できる上で有効である。

- 本発明のノルボルネン誘導体は、開環重合、開環重合とそれに続く水素添加反応、付加重合、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等によって所望の重合体とすることができる。また、必要に応じて任意の
- 15 共重合可能な化合物と共重合反応させて共重合体を得ることも可能である。本発明のノルボルネン誘導体から合成した重合体は、優れた透明性、低吸水性および低複屈折性を示す。

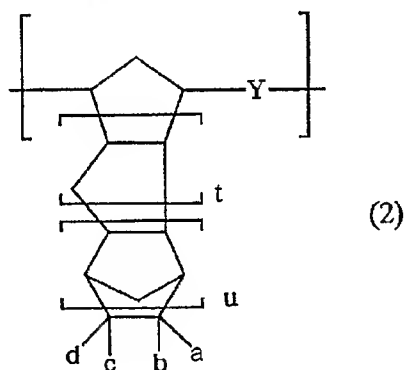
[ノルボルネン系開環重合体]

- 本発明のノルボルネン系開環重合体は、下記一般式 (1) で表される
- 20 構造単位 (1) を必須の構造単位として含むが、場合により、下記一般式 (2) で表される構造単位 (2) をさらに有していてもよい。

19



[式中、Xは式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基または式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基であり、m、n、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、上記ノルボルネン系誘導体に係る一般式(1m)に関して定義のとおりである。]



5

[式中、tおよびuは独立に0～2の整数であり、Yは式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基または式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基であり、a、b、cおよびdは、各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表し、あるいはaとb、bとc、またはcとdとが相互に結合して炭素環または複素環（これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮

10

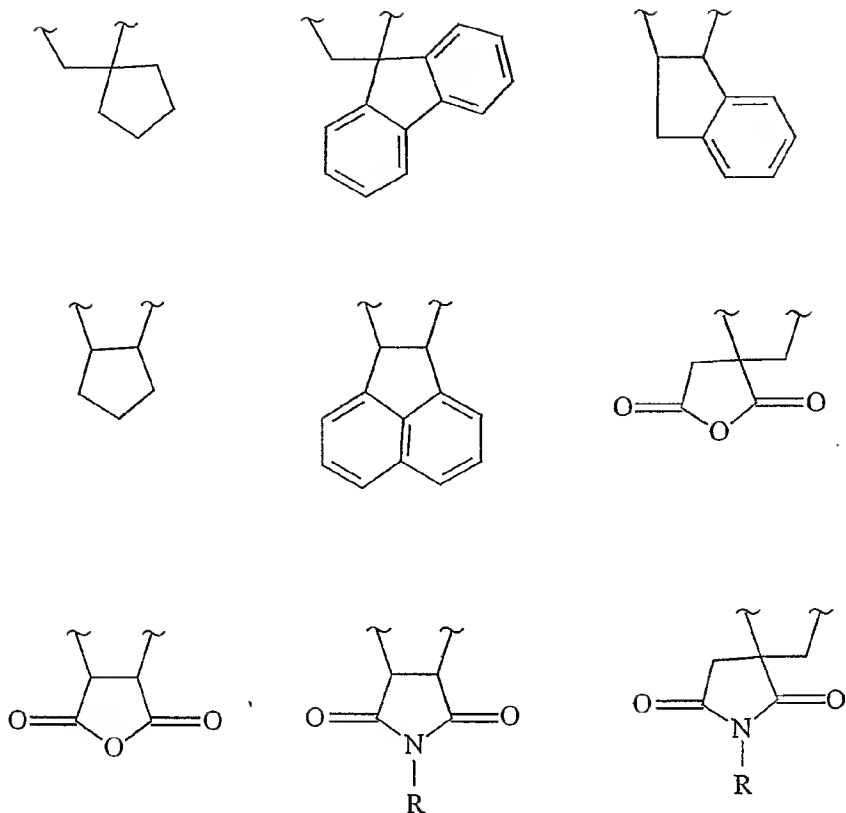
合して多環構造を形成してもよい。)を形成してもよい。]

上記一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ は、上記ノルボルネン系誘導体に係る一般式(1m)の $R^1 \sim R^4$ と同じである。

上記一般式(2)において、a～dより表される、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基については、上記ノルボルネン系誘導体に係る一般式(1m)において、 $R^1 \sim R^4$ より表される、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基についての例示と同じである。

また、上記一般式(2)において、aとb、bとc、cとdとは各々対になって相互に結合して、炭素環または複素環(これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。)を形成してもよい。このとき形成される炭素環または複素環は芳香環でもよいし非芳香環でもよい。環構造を形成した例を下に部分的に示す。

21



〔上記の式中、Rは炭素原子数1～20の炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラリル基を示す。〕

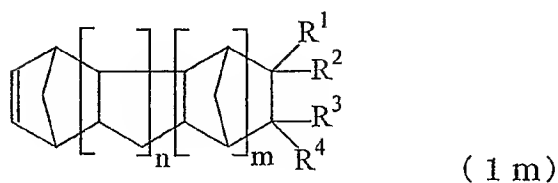
5 ノルボルネン系開環重合体が構造単位(1)と構造単位(2)とを含む場合
には、構造単位(1)と構造単位(2)との合計に対する構造単位(2)の割合
は、95重量%以下が好ましい。さらに具体的には、構造単位(1)/構
造単位(2)の比は、重量比で、通常100/0~5/95、好ましくは
100/0~30/70、さらに好ましくは、100/0~50/50
10 である。

本発明のノルボルネン系開環重合体は構造単位(1)と構造単位(2)との他にさらに別の構造単位を含むことができる。このような構造単位については、下記の製造方法において任意的に使用できる原料単量体として

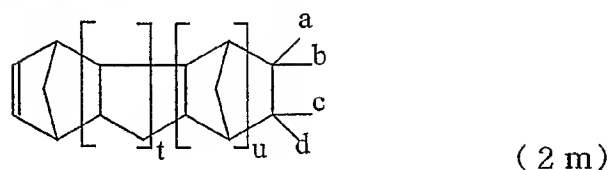
説明する。

— 製造方法 —

本発明のノルボルネン系開環重合体は、下記一般式 (1 m) で表されるノルボルネン系単量体 (以下、「単量体 (1)」という) を、場合に
5 より下記一般式 (2 m) で示されるノルボルネン系単量体 (以下、「単量体 (2)」という) とともに、開環重合することにより製造方法することができる。



〔式中、m、n、R¹、R²、R³ および R⁴ は、上記ノルボルネン系
10 誘導体に係る一般式 (1 m) に関して定義のとおりである。〕



〔式中、t、u、a、b、c および d は、上記一般式 (2) に関して定義のとおりである。〕

この重合の際の単量体の使用割合は、単量体 (1) と単量体 (2) と
15 の重量比で、通常 100 / 0 ~ 5 / 95、好ましくは 100 / 0 ~ 30 / 70、さらに好ましくは、100 / 0 ~ 50 / 50 である。

上記の開環重合により、構造単位 (1) を有し、単量体 (2) を併用した場合にはさらに構造単位 (2) をも有する本発明のノルボルネン系開環重合体
20 中の Y はいずれも式：-CH=CH- で表される不飽和基の状態である。

こうして得られたノルボルネン系開環重合体を次に水素添加すると、

上記のエチレン性不飽和基が水添されて前記XとYとが式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基に転換される。

以下、単量体（１）および（２）について具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

- 5 本発明で使用される単量体（１）としては、例えば、ノルボルネンアルコールと芳香族カルボン酸との反応で得られるエステル化合物が挙げられ、より具体的には、上記〔ノルボルネン誘導体〕において例示された化合物が挙げられる。この例示された化合物は、１種単独でも２種以上を組み合わせても使用することもできる。
- 10 中でも、一般式（１ｍ）において $m=1$ で、 n が０であり、かつ $R^1 \sim R^4$ の何れか３つが水素原子であり、残る $R^1 \sim R^4$ の１つが上記ノルボルネン系誘導体に係る一般式（１ｍ）に関する一般式（１－１）または一般式（１－２）で示される基であるノルボルネン系単量体が、得られる重合体の耐熱性が高く、かつ吸水性を低くする上で好ましい。さら
- 15 に、５－（２－ナフタレンカルボニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、５－（４－ビフェニルカルボニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エンを用いることが、低複屈折性の成形品を得る上で有効である。

本発明で使用される上記単量体（２）の具体例としては、

- 20 ・ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エン、
 ・トリシクロ〔５．２．１． $0^{2,6}$ 〕－８－デセン、
 ・テトラシクロ〔４．４．０． $1^{2,5}$ ． $1^{7,10}$ 〕－３－ドデセン、
 ・ペンタシクロ〔６．５．１． $1^{3,6}$ ． $0^{2,7}$ ． $0^{9,13}$ 〕－４－ペンタデセン、
 25 ・ペンタシクロ〔９．２．１． $1^{4,7}$ ． $0^{2,10}$ ． $0^{3,8}$ 〕－５－ペンタデセン
 ・トリシクロ〔４．４．０． $1^{2,5}$ 〕－３－ウンデセン、

- ・ 5-メチルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-エチルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-メトキシカルボニルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-メチル-5-メトキシカルボニルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト
- 5 -2-エン、
- ・ 5-シアノピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}
-] -3-ドデセン、
- ・ 8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}
- 10] -3-ドデセン、
- ・ 8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- ・ 8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- 15 ・ 8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- ・ 8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- ・ 8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- 20 ・ 8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- ・ 8-(4-フェニルフェノキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- 25 ・ 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
- ・ 8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1

- 2, 5, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- ・ 8 - メチル - 8 - n - プロボキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 - ・ 8 - メチル - 8 - イソプロボキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- 5 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- ・ 8 - メチル - 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 - ・ 8 - メチル - 8 - フェノキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- 10 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- ・ 8 - メチル - 8 - (1 - ナフトキシ) カルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 - ・ 8 - メチル - 8 - (2 - ナフトキシ) カルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
 - ・ 8 - メチル - 8 - (4 - フェニルフェノキシ) カルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- 15 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- ・ ペンタシクロ [9, 2, 1, 1^{4, 7}, 0^{2, 10}, 0^{3, 8}] - 5 - ペンタデセン、
 - ・ ヘプタシクロ [13, 2, 1, 1^{3, 13}, 1^{6, 9}, 0^{2, 14}, 0^{4, 12}, 0^{5, 10}] - 7 - イコセン、
- 20 0, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}] - 5 - ヘンイコセン、
- ・ 5 - エチリデンビシクロ [2, 2, 1] ヘプト - 2 - エン、
 - ・ 8 - エチリデンテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- 25 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、
- ・ 5 - フェニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト - 2 - エン、
 - ・ 8 - フェニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] - 3 - ドデセン、

- ・ 5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-n-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5 ・ 5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-n-オクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-n-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 10 ・ 5-(1-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-(2-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-(2-ナフチル)-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-(4-ビフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 15 ・ 5-(4-ビフェニル)-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-アミノメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 20 ・ 5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-トリプロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-トリブトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-クロロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 25 ・ 5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-シクロヘセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

- ・ 5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5 ・ 5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 5-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 10 ・ 5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 5, 6-トリス (フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 15 ・ 5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 5, 6, 6-テトラキス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 20 ・ 5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 25 ・ 5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス (トリフル

- オロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- ・ 5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 - ・ 5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 - ・ 5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 - ・ 5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 - 10 ・ 5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 - ・ 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 - ・ 8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -
 - 15 3-ドデセン、
 - ・ 8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 - ・ 8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 - 20 ・ 8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 - ・ 8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 - ・ 8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -
 - 25 3-ドデセン、
 - ・ 8, 8-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

- ・ 8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 5 ・ 8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8, 8, 9-トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 10 ・ 8, 8, 9, 9-テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 15 ・ 8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 20 ・ 8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- ・ 8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、
- 25 セン、
- ・ 8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロ i s o-プロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-

ドデセン、

・ 8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

5 ・ 8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

・ 8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

・ 8-メチル-8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

10 などを挙げるができる。これらのノルボルネン系単量体は、単量体 (1) と組み合わせて、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、得られる共重合体の耐熱性、吸水性および他素材との密着性・接着性等のバランスから、一般式 (2m) の a~d のうち少なくとも1つが $-(CH_2)_k COOR^{22}$ で表されるカルボン酸エステル残基 (ここで、 R^{22} は炭素原子数 1~20 の炭化水素基、k は 0~10 の整数である。) であるノルボルネン系単量体が好ましい。さらに、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセンが、その製造方法が容易な点で好ましい。

20 なお、上記の R^{22} で表される炭素原子数 1~20 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

25 本製造方法では、単量体 (1) および単量体 (2) 以外の共重合可能な単量体、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィンや 1, 5-シクロオクタジエン、シク

ロドデカトリエン等の非共役環状ポリエンを使用することもできる。

本製造方法では、上記の開環重合を、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーブタジエン、エチレンー非共役ジエン重合体、その他のノルボルネン系単量体の開環（共）重合体の未水添物などの存在下に、

5 行ってもよい。

以下、重合条件をさらに説明する。

開環重合触媒：

本発明に用いられる開環重合触媒としては、例えば、下記のメタセシス重合触媒が用いられる。すなわち、（a）W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、（b）デミングの周期律表I A族元素（例えばLi、Na、Kなど）、II A族元素（例えばMg、Caなど）、II B族元素（例えばZn、Cd、Hgなど）、III B族元素（例えばB、Alなど）、IV A族元素（例えばTi、Zrなど）あるいはIV B族元素（例えばSn、Pbなど）の化合物であって、
10 少なくとも1つの当該元素ー炭素結合あるいは当該元素ー水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。

またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤（c）が添加されたものであってもよい。

（a）成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

（b）成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)AlCl_{1.2}$ 、メチルアルモキサン、 LiH など特開平1-240517号公報
25 に記載の化合物を挙げることができる。

添加剤である（c）成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特

開平 1-240517 号公報に示される化合物を使用することができる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記 (a) 成分と特定単量体（即ち、単量体 (1) と単量体 (2)）とのモル比で「(a) 成分：特定単量体」が、通常 1 : 500 ~ 1 : 50, 000 となる範囲、好ましくは 1 : 1, 000 ~ 1 : 10, 000 となる範囲とされる。(a) 成分と (b) 成分との割合は、金属原子比で「(a) : (b)」が 1 : 1 ~ 1 : 50、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 30 の範囲とされる。(a) 成分と (c) 成分との割合は、モル比で「(c) : (a)」が 0.005 : 1 ~ 15 : 1、好ましくは 0.05 : 1 ~ 7 : 1 の範囲とされる。

分子量調節剤：

開環重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節することが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体 (1) モルに対して 0.005 ~ 0.6 モル、好ましくは 0.02 ~ 0.5 モルとされる。

開環重合反応用溶媒：

開環重合反応において用いられる溶媒（特定単量体、メタセシス触媒および分子量調節剤を溶解する溶媒）としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン

などのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリールなどの化合物；酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*so-
5 ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい
10 。溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。

水素添加触媒：

以上のようにして得られる開環重合体は、そのまま使用することもで
15 きるが、耐熱安定性の観点から、水素添加された水素添加重合体を使用することが好ましい。ただし、本発明でいう水素添加物もしくは水素添加重合体とは、単量体（1）もしくは単量体（1）と単量体（2）を開環重合して得られた重合体の主鎖に存在するオレフィン性不飽和結合に水素添加したものであり、単量体（1）もしくは単量体（2）に基づく
20 側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていないものである。

水素添加反応は、単量体（1）もしくは単量体（2）に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されない条件で行われる必要がある。通常は、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは2
25 0～180℃で作用させることによって行われる。

水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、

不均一系触媒および均一系触媒が公知である。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。これらの水素添加触媒は、単量体（1）に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されないようにするために、その添加量を調製する必要があるが、通常は、「開環重合体：水素添加触媒（重量比）」が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ となる割合で使用される。

本発明で得られる開環重合体の水素添加物は、開環重合で得られた重合体の主鎖に存在するオレフィン性不飽和結合の99.0%以上が水素添加されており、側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていないことが好ましい。

本発明の開環重合体またはその水素添加物のウッペローデ型粘度計で測定される固有粘度（ η_{inh} ）は、通常0.2～5.0、好ましくは0.3～4.0、さらに好ましくは0.35～2.0である。またゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算）による分子量の測定では数平均分子量（ M_n ）は、通常1000～50万、好ましくは2000～30万、さらに好ましくは3000～10万であり、重量平均分子量（ M_w ）は、通常500

0～200万、好ましくは1万～100万、さらに好ましくは3万～50万である。 η_{inh} が0.2未満、 M_n が1000未満あるいは M_w が5000未満であると、成形物の強度が著しく低下する。一方、 η_{inh} が5.0以上、 M_n が50万以上あるいは M_w が200万以上であると、開環重合体またはその水素添加物の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、所望の成形品を得ることが困難になる場合が生じる。

本発明の開環重合体またはその水素添加物には、公知の各種添加剤を添加することができる。例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオレート]メタン、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオレートなどのフェノール系、ヒドロキノン系酸化防止剤、または例えばトリス(4-メトキシ-3,5-ジフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトなどのりん系酸化防止剤をあげることができる。これらの酸化防止剤の1種または2種以上を添加することにより、開環重合体またはその水素添加物の酸化安定性を向上することができる。また、紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]などを添加することによって耐光性を向上することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

本発明のノルボルネン系重合体は、優れた透明性、低吸水性および低

複屈折性を示すとともに、延伸時における位相差の波長依存性が無く、均一である。このことから本重合の用途としては光学、電気電子材料などの分野において有用である。例えば、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用
5 レンズ、カメラ用レンズ等）眼鏡レンズ、光学フィルムまたはシート（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、偏光板保護フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム、液晶基板、EL基板、電子ペーパー用基板、タッチパネル基板、PDP前面板等）、透明導電性
10 フィルム用基板、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LED封止材などの成形材料として好適に応用することができる。

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限せれるものではない。

15 実施例、比較例中の各種測定および評価は以下のとおりに行った。

【モノマー純度】

東ソー(株)製高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を使用し、溶媒にメタノールを使用してモノマー純度を求めた。

【重量平均分子量および分子量分布】

20 東ソー(株)製HLC-8020ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、テトラヒドロフラン（THF）溶媒を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）、分子量分布（M_w/M_n）を測定した。M_nは数平均分子量を表わす。

【ガラス転移温度：T_g】

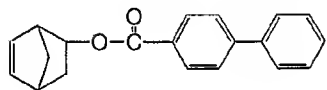
25 セイコーインスツルメンツ社製示差走査熱量計を用いて、昇温速度を毎分20℃、窒素気流下で測定を行った。

【レターデーションの測定】

重合で得られたポリマーをペレット化した後に射出成形機（住友重機械工業(株)製、DISK-3）により樹脂温270℃、金型温度110℃の条件で射出成形を行い、外径130mm、内径15mmの光ディスク基板を成形した。得られた光ディスク基板を使用し、複屈折自動測定装置（日本電子光学(株)製）で光源波長633nmのダブルパルス法（垂直入射）により、直径130mmの光ディスク基板中心から半径30～60mm範囲についてレターデーションを測定し、このレターデーション値を複屈折評価の値とした。ここで、レターデーション値が小さいほど、用いた成形材料が低複屈折性を示すとみなすことができる。

10 [実施例1]

5-（4-ビフェニルカルボニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの合成



滴下ロートを取り付けた500 mLフラスコにノルボルネンアルコール（endo体/exo体のモル比が8/1）を28g（253.9 mmol）をはかり取り、系内の窒素置換を行った。これにピリジン41 mL（507.8 mmol）を滴下し、スターラーにてよく攪拌し、溶解させた。次に予め脱水THF（テトラヒドロフラン）200 mLに溶解させた4-フェニルベンゾイルクロリド 50g（230.8 mmol）を氷冷バスで反応系の温度を4±2℃に保ち、十分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で1時間攪拌を継続し、その後、室温で1時間攪拌、更に30分還流を行った。室温に冷却後、生成したピリジン塩を濾紙で濾過し、更に反応混合物を十分に蒸留水で水洗いした。減圧、加温して溶媒を除去し、得られた結晶をn-ヘキサンで再結晶を繰り返し、白色結晶状の5-（4-ビフェニルカルボニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-

エン（単量体）63 g を得た。得られた結晶を H P L C で分析した結果、純度は 98% であった。

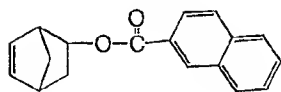
得られた単量体の ^1H -NMR スペクトルおよび赤外線吸収（I R）スペクトルを図 1 および図 2 に示す。

- 5 図 1 の ^1H -NMR スペクトルにおいて、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 -エン構造の 5 位炭素に結合した endo 体プロトンが 4.9 ppm に、exo 体プロトンが 5.5 ppm に観測され、その強度比から本化合物の 4 -ビフェニルカルボニルオキシ基の立体異性比（endo 体/exo 体のモル比）が 8/1 であると同定できた。また、6.1 ppm、6.4 ppm にそれぞれビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 -エン構造の 2 位、3 位の炭素に結合したプロトンが、7.3~8.0 ppm にビフェニル環に結合されたプロトンが観測され、上記化合物を同定することができた。

- 図 2 の赤外線吸収（I R）スペクトルにおいて、 3055 cm^{-1} 付近にベンゼン環の C H 伸縮振動吸収が、 1710 cm^{-1} 付近にエステルカルボニル基に基づく C O 伸縮振動吸収が観測された。

[実施例 2]

5 -（2 -ナフタレンカルボニルオキシ）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 -エンの合成



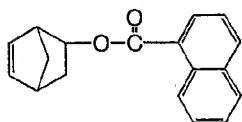
- 20 4 -フェニルベンゾイルクロリドに代えて、2 -ナフトイルクロリド 44 g（230.8 m mol）用い、反応物をカラム（充填材； Al_2O_3 、展開溶媒；ヘキサン）にて精製した以外は、実施例 1 と同様にして、白色固体状の 5 -（2 -ナフタレンカルボニルオキシ）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 -エン 46 g を得た。得られた単量体を H P L C にて分析した結果、純度は 99% であった。

また、上記実施例 1 に記載したと同様にして、 ^1H -NMR スペクトルの解析から、単量体の置換基の立体異性比 (endo 体/exo 体のモル比) は 8/1 と求められた。また、赤外線吸収 (IR) スペクトルには、 3050 cm^{-1} 付近に芳香環の CH 伸縮振動吸収が、 $1710\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 付近に
 5 エステルカルボニル基に基づく CO 伸縮振動吸収が観測された。

得られた単量体の ^1H -NMR スペクトルおよび赤外線吸収 (IR) スペクトルを図 3 および図 4 に示す。

[実施例 3]

5 - (1-ナフタレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
 10 プト-2-エンの合成



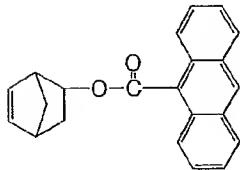
2-ナフトイルクロリドに代えて、1-ナフトイルクロリド 44 g (230.8 mmol) 用いた以外は、実施例 2 と同様にして、透明液体状の 5- (1-ナフタレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン 43.8 g を得た。得られた単量体を HPLC にて分析した結果、純度は 98% であった。

また、上記実施例 1 に記載したと同様にして、 ^1H -NMR スペクトルの解析から、単量体の置換基の立体異性比 (endo 体/exo 体のモル比) は 8/1 と求められた。また、赤外線吸収 (IR) スペクトルには、 3050 cm^{-1} 付近に芳香環の CH 伸縮振動吸収が、 $1710\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 付近に
 20 エステルカルボニル基に基づく CO 伸縮振動吸収が観測された。

得られた単量体の ^1H -NMR スペクトルおよび赤外線吸収 (IR) スペクトルを図 5 および図 6 に示す。

[実施例 4]

5 - (9 - アントラセンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1]
ヘプト - 2 - エンの合成



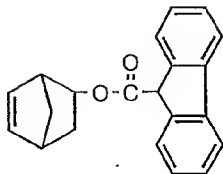
4 - フェニルベンゾイルクロリドに代えて、9 - アントラセノイルクロリド 55.5 g (230.8 m mol) 用い、反応物をカラム（充填材； Al_2O_3 、展開溶媒；ヘキサン）にて精製後、ヘキサン/塩化メチレン混合溶媒にて再結晶した以外は実施例 1（1）と同様にして、薄黄色固体状の 5 - (9 - アントラセンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン 25.9 g を得た。得られた単量体を HPLC にて分析した結果、純度は 98% であった。

また、上記実施例 1 に記載したと同様にして、 ^1H -NMR スペクトルの解析から、単量体の置換基の立体異性比（endo 体/exo 体のモル比）は 8/1 と求められた。また、赤外線吸収（IR）スペクトルには、 3050 cm^{-1} 付近に芳香環の CH 伸縮振動吸収が、 $1710\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 付近にエステルカルボニル基に基づく CO 伸縮振動吸収が観測された。

得られた単量体の ^1H -NMR スペクトルおよび赤外線吸収（IR）スペクトルを図 7 および図 8 に示す。

[実施例 5]

5 - (9 - フルオレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エンの合成



9-アントラセノイルクロリドに代えて、9-フルオレノイルクロリド 52.8 g (230.8 mmol) を用いた以外は実施例 4 と同様にして、黄色固体状の 5-(9-フルオレンカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 14.0 g を得た。得られた単量体を HPLC にて分析した結果、純度は 98% であった。

また、上記実施例 1 に記載したと同様にして、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの解析から、単量体の置換基の立体異性比 (endo 体/exo 体のモル比) は 8/1 と求められた。また、赤外線吸収 (IR) スペクトルには、 3050 cm^{-1} 付近に芳香環の CH 伸縮振動吸収が、 $1710\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 付近にエステルカルボニル基に基づく CO 伸縮振動吸収が観測された。

得られた単量体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび赤外線吸収 (IR) スペクトルを図 9 および図 10 に示す。

[実施例 6]

特定単量体として 5-(4-ビフェニルカルボニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 14 g、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0.2 g およびトルエン 28 g を窒素置換した反応容器に仕込み、 80°C に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6 mol/L) のトルエン溶液 0.17 ml、メタノール変性 WCl_6 トルエン溶液 (0.025 mol/L) 0.38 ml を加え、 80°C で 3 時間反応させることにより重合体を得た。重量平均分子量 (M_w) が 9.3×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.32 の重合体を得られた。

ここで得られた重合体の溶液をオートクレーブに入れ、さらにトルエ

ンを 28 g 加えた。水素添加触媒である $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$ を単量体の仕込み量に対して 500 ppm 添加し、水素ガス圧を 9 – 10 MPa, 160 – 165 °C、3 時間の反応を行った。反応終了後多量のイソプロパノール溶液に沈殿させることにより水素添加物を得た [重量平均分子量 (M_w) = 1.03×10^4 , 分子量分布 (M_w/M_n) = 2.13、固有粘度 (η_{inh}) = 0.58、ガラス転移温度 (T_g) = 97.5 °C]。400MHz の ^1H -NMR 測定によりこの水素添加物の水素添加率を求めたところ、主鎖中のオレフィン性不飽和結合は 99.0% 以上水素添加されており、また、側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていなかった。また、この水素添加物を用いて、上記の [レターデーションの測定] に記載した条件でディスクを成形し、レターデーションを測定したところ最大 2 nm であった。

得られた重合体の ^1H -NMR スペクトルを図 11 に、また、赤外線 (IR) 吸収スペクトルを図 12 に示す。

[実施例 7]

実施例 6 と同様に特定単量体として 5 – (1 – ナフタレンカルボニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト – 2 – エン 14 g、分子量調節剤として 1 – ヘキセン 0.2 g およびトルエン 28 g を窒素置換した反応容器に仕込み、80 °C に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6 モル/L) のトルエン溶液 0.17 ml、メタノール変性 WCl_6 トルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.38 ml を加え、80 °C で 3 時間反応させることにより重合体を得た。重量平均分子量が 1.70×10^4 , $M_w/M_n = 4.00$ の重合体を得られた。水素添加反応も実施例 6 と同様に実施し、対応する水素添加物を得た [重量平均分子量 (M_w) = 1.61×10^4 , 分子量分布 (M_w/M_n) = 3.20、固有粘度 (η_{inh}) = 0.74、ガラス転移温度 (T_g) = 74.0 °C]。400MHz の ^1H -NMR 測定によりこの水素添加物の水素添加率を求めたところ、主鎖中のオレフィン性不飽和結合は 99.0% 以上水素添加されており、また、側鎖の芳

香環は実質的に水素添加されていなかった。また、この水素添加物を用いて、上記の「レターデーションの測定」に記載した条件でディスクを成形し、レターデーションを測定したところ最大 9 nmであった。

得られた重合体の¹H-NMRスペクトルを図13に、また、赤外線
5 (IR) 吸収スペクトルを図14に示す。

〔実施例8〕

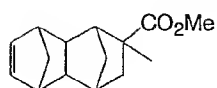
実施例6と同様に特定単量体として5-(2-ナフタレンカルボニル
オキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 14 g、分子量調
節剤として1-ヘキセン 0.2 g およびトルエン 28 gを窒素置
10 換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。これにトリエチルアルミ
ニウム(0.6モル/L)のトルエン溶液 0.17 ml、メタノール変性
WCl₆トルエン溶液(0.025モル/L) 0.38 mlを加え、80℃で
3時間反応させることにより重合体を得た。重量平均分子量(M_w) = 1
3.0 × 10⁴, 分子量分布(M_w/M_n) = 3.25の重合体を得られた。
15 水素添加反応も実施例6と同様に実施し、対応する水素添加物を得た[
重量平均分子量(M_w) = 11.9 × 10⁴, 分子量分布(M_w/M_n) = 2.
64、固有粘度(η_{inh}) = 0.66、ガラス転移温度(T_g) = 82.
4℃]。400MHzの¹H-NMR測定によりこの水素添加物の水素添加率を求め
たところ、主鎖中のオレフィン性不飽和結合は99.0%以上水素添加され
20 ており、また、側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていなかった。ま
た、この水素添加物を用いて、上記の「レターデーションの測定」に記載
した条件でディスクを成形し、レターデーションを測定したところ最
大3 nmであった。

得られた重合体の¹H-NMRスペクトルを図15に、また、赤外線
25 (IR) 吸収スペクトルを図16に示す。

〔実施例9〕

特定単量体として5-(4-ビフェニルカルボニルオキシ)ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 30 g、下式：



で表される8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-オドデセン 20 g、分子量調節剤として
 5 1-ヘキセン 1. 2 g およびトルエン 100 gを窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。これにトリエチルアルミニウム（0. 6モル/L）のトルエン溶液 0. 5 ml、メタノール変性WCl₆トルエン溶液（0. 025モル/L） 1. 52 mlを加え、80℃で3時間反応させることにより重合体を得られた。水素添加反応も実施例6と同様に
 10 実施し、対応する水素添加物を得た[重量平均分子量（M_w）=17. 4×10⁴、分子量分布（M_w/M_n）=3. 21、固有粘度（η_{inh}）=0. 77、ガラス転移温度（T_g）=126℃]。400MHzの¹H-NMR測定によりこの水素添加物の水素添加率を求めたところ、主鎖中のオレフィン性不飽和結合は99. 0%以上水素添加されており、また、側鎖の芳香環は実質
 15 的に水素添加されていなかった。また、この水素添加物を用いて、上記の[レターデーションの測定]に記載した条件でディスクを成形し、レターデーションを測定したところ最大4 nmであった。

得られた重合体の¹H-NMRスペクトルを図17に、また、赤外線（IR）吸収スペクトルを図18に示す。

20 [実施例10]

特定単量体として5-(9-アントラセンカルボニルオキシ)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン 6. 0 g、8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]-3-オドデセン 4. 4 g、分子量調節剤として1-ヘキセン 0. 24 g お
 25 よびトルエン 21 gを窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱

した。これにトリエチルアルミニウム（0.6モル/L）のトルエン溶液
0.1ml、メタノール変性 WCl_6 トルエン溶液（0.025モル/L）
0.31mlを加え、80℃で3時間反応させることにより重合体を得た。
これを実施例6と同様に水素添加反応行い、対応する水添添加物を得
た[ガラス転移温度（ T_g ）=116℃]。400MHzの 1H -NMR測定によりこの
水素添加物の水素添加率を求めたところ、主鎖中のオレフィン性不飽和
結合は99.0%以上水素添加されており、また、側鎖の芳香環は実質的に
水素添加されていなかった。また、この水素添加物を用いて、上記の「
レターデーションの測定」に記載した条件でディスクを成形し、レター
デーションを測定したところ最大5nmであった。

得られた重合体の赤外線（IR）吸収スペクトルを図19に示す。

[実施例11]

特定単量体として5-（9-フルオレンカルボニルオキシ）ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン 4.3g、8-メトキシカルボニル
-8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデ
セン 3.3g、分子量調節剤として1-ヘキセン 0.18g およ
びトルエン 15gを窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱し
た。これにトリエチルアルミニウム（0.6モル/L）のトルエン溶液
0.07ml、メタノール変性 WCl_6 トルエン溶液（0.025モル/L）
0.23mlを加え、80℃で3時間反応させることにより重合体を得た。
水素添加反応も実施例6と同様に実施し、対応する水添添加物を得た
[ガラス転移温度（ T_g ）=103℃]。400MHzの 1H -NMR測定によりこの水
素添加物の水素添加率を求めたところ、主鎖中のオレフィン性不飽和結
合は99.0%以上水素添加されており、また、側鎖の芳香環は実質的に水
素添加されていなかった。また、この水素添加物を用いて、上記の「レ
ターデーションの測定」に記載した条件でディスクを成形し、レターデ
ーションを測定したところ最大5nmであった。

得られた重合体の赤外線（IR）吸収スペクトルを図20に示す。

[比較例1]

特定単量体として8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン を50gに分子量調
5 節剤として1-ヘキセン 3.6g およびトルエン 100gを窒素
置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。これにトリエチルアル
ミニウム（0.6モル/L）のトルエン溶液 0.09ml、メタノール変
性WCl₆トルエン溶液（0.025モル/L） 0.29mlを加え、80℃
で3時間反応させることにより重合体を得た。水素添加反応も実施例6
10 と同様に実施し、対応する水素添加物を得た[ガラス転移温度（T_g）＝
164℃、重量平均分子量（M_w）＝56000、分子量分布（M_w/M_n）
＝3.2]。400MHzの¹H-NMR測定によりこの水素添加物の水素添加率を
求めたところ、主鎖中のオレフィン性不飽和結合は99.0%以上水素添加
されていた。また、この水素添加物を用いて、上記の「レターデーショ
15 ンの測定」に記載した条件でディスクを成形し、レターデーションを測
定したところ最大20nmであった。

実施例6～11および比較例1のレターデーションの測定結果と水素
添加物のガラス転移温度を表1に示す。

表 1

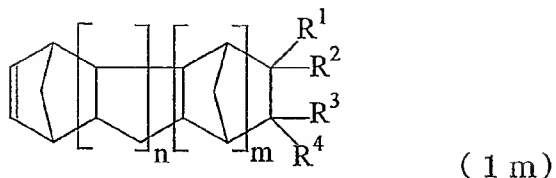
実施例	レターデーション値 (nm)	ガラス転移温度 (°C)
実施例 6	2	97.5
実施例 7	9	74.0
実施例 8	3	82.4
実施例 9	4	126.0
実施例 10	5	116.0
実施例 11	5	103.0
比較例 1	20	167.0

産業上利用可能性

- 本発明のノルボルネン誘導体より得られる重合体およびその水添体は、良好な透明性、耐熱性および低吸水性を保持しながら、従来の環状オレフィン樹脂よりも優れた低複屈折性を示す。よって、本発明のノルボルネン誘導体は非常に有用な光学樹脂前駆体モノマーである。また、本発明の重合体およびその水添体は、良好な透明性、耐熱性および耐水性を保持しながら優れた低複屈折性を有するので、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム/シート（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、偏光板保護フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム、液晶基板、EL基板、電子ペーパー用基板、タッチパネル基板、PDP前面板等）、透明導電性フィルム用基板、光ファイバー、導光板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LED封止材等、非常に高精度の光学設計が必要とされている光学材料への応用が可能である。

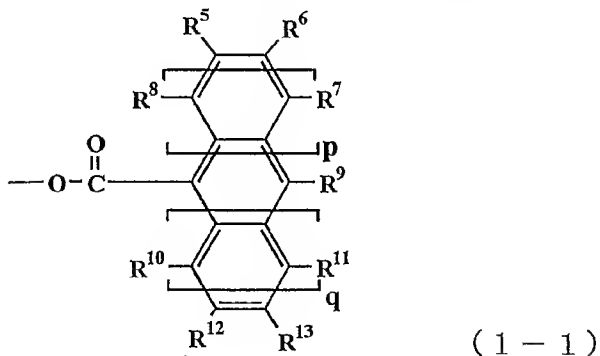
請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (1 m) :



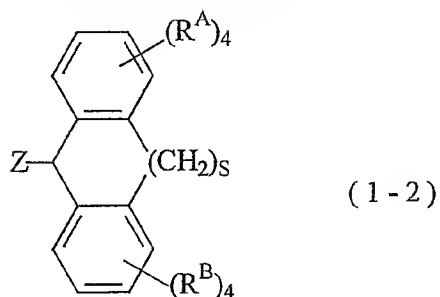
- 5 [式中、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1個は、下記一般式 (1-1) で表される芳香環を有する基および一般式 (1-2) で表される芳香環を有する基からなる群から選ばれる基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に残余の基が存在する場合にはそれらは独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表わし、 m および n は独立に0～2の整数である。]
- 10

で表わされるノルボルネン誘導体。



- 15 [式中、 $R^5 \sim R^{13}$ は、独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表し、 p および q は独立に0～2の整数であり、ただし、 $p = q = 0$ の場合は、 R^6 と R^9 および／または R^{13} と R^9 は相互に結合して炭素環

または複素環（これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。）を形成するか、あるいは、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{12} および R^{13} のうち少なくとも一つは置換もしくは非置換の芳香族基である。]



5

[式中、Z、 R^A 及び R^B は、独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の1価の炭化水素基；または1価の極性基を表し、ただし、 R^A 、 R^B またはZのうち1個は、式(1-2)中の環構造を構成する炭素原子にカルボニル基側で結合する、式： $-C(O)O-$ で表わされる基であり、sは0または1以上の整数である。]

10

2. 前記一般式(1m)において、nが0であり、かつ、mが0または1である請求の範囲第1項に記載のノルボルネン誘導体。

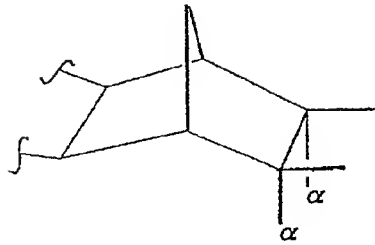
15

3. 前記一般式(1-1)において、pが0または1であり、かつ、qが0または1であり、更に、前記一般式(1-2)において、sが0または1である請求の範囲第1項に記載のノルボルネン誘導体。

20

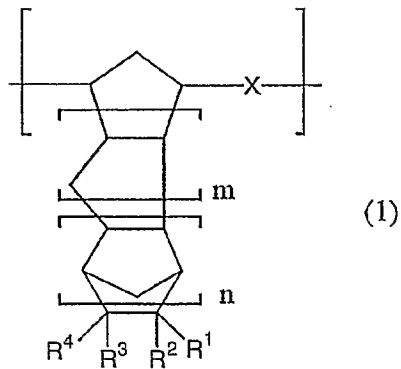
4. 前記一般式(1-1)で表される基および一般式(1-2)で表される基から成る群から選ばれる基が、下記式(3)で表わされる部分構造式の α の位置に少なくとも1つ結合している立体異性体を、10モル%以上含むことを特徴とする請求の範囲第2項に記載のノルボルネン誘導体。

50



(3)

5. 下記一般式 (1) :

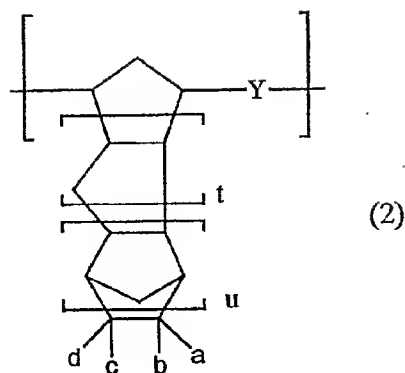


(1)

[式中、Xは式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基または式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される
5 基であり、m、n、R¹、R²、R³およびR⁴は、請求の範囲第1項に記載の一般式(1m)に関して定義のとおりである。]

で表される構造単位(1)を含み、複数存在するXは同一または異なるノ
ルボルネン系開環重合体。

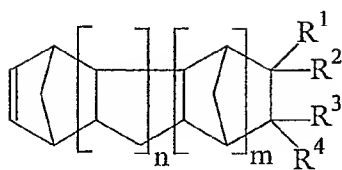
6. 請求の範囲第5項に記載のノルボルネン系開環重合体であって、さ
10 らに、下記一般式(2) :



- [式中、 t および u は独立に0～2の整数であり、 Y は式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基または式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基であり、 a 、 b 、 c および d は、各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の1価の炭素原子数1～30の炭化水素基；または1価の極性基を表し、あるいは a と b 、 b と c 、または c と d とが相互に結合して炭素環または複素環（これらの炭素環または複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。）を形成してもよい。]
- 5 で表される構造単位(2)を有し、複数存在する Y は同一または異なるノルボルネン系開環重合体。

7. 請求の範囲第6項に記載のノルボルネン系開環重合体であって、構造単位(1)と構造単位(2)の合計に対する構造単位(2)の割合が95重量%以下であることを特徴とするノルボルネン系開環重合体。
- 15 8. 下記一般式(1m)で表わされるノルボルネン誘導体を含むノルボルネン系単量体を開環重合することを特徴とする、請求の範囲第5項に記載の一般式(1)（但し、 X は式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基である）で表される構造単位(1)を有するノルボルネン系開環重合体の製造方法。

52



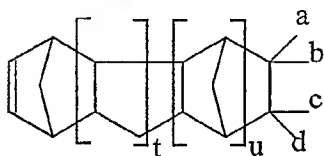
(1 m)

〔式中、 m 、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (1 m) に関して定義のとおりである。〕

9. 請求の範囲第 8 項による方法であって、前記ノルボルネン系単量体が前記一般式 (1 m) で表されるノルボルネン誘導体の他に、下記一般式 (2 m) で表されるノルボルネン系単量体を含み、前記一般式 (1)

(但し、 X は式: $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表わされる基である) で表される構造単位 (1) と、請求の範囲第 6 項に記載の一般式 (2) (但し、 Y は式: $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表わされる基である) で表される構造単位 (2) とを有するノルボルネン

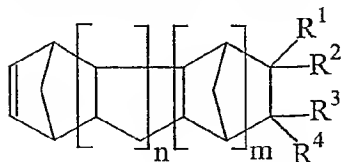
10 系開環重合体の製造方法。



(2 m)

〔式中、 t 、 u 、 a 、 b 、 c および d は、請求の範囲第 6 項に記載の一般式 (2) に関して定義のとおりである。〕

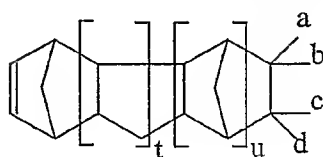
10. 下記一般式 (1 m) で表わされるノルボルネン誘導体を含むノルボルネン系単量体を開環重合し、さらに、得られたノルボルネン系開環重合体を水素添加することを特徴とする、請求の範囲第 5 項に記載の一般式 (1) (但し、 X は式: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基である) で表される構造単位 (1) を有するノルボルネン系開環重合体の製造方法。



(1 m)

〔式中、 m 、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、請求の範囲第 1 項に記載の一般式 (1 m) に関して定義のとおりである。〕

- 1 1. 請求の範囲第 10 項による方法であって、前記ノルボルネン系単
 5 量体が前記一般式 (1 m) で表されるノルボルネン誘導体の他に、下記
 一般式 (2 m) で表されるノルボルネン系単量体を含み、前記一般式 (1)
 (但し、 X は式： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表わされる基である) で表される構
 造単位 (1) と、請求の範囲第 6 項に記載の一般式 (2) (但し、 Y は式
 : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基である) で表される構造単位 (2) とを有するノ
 10 ルボルネン系開環重合体の製造方法。

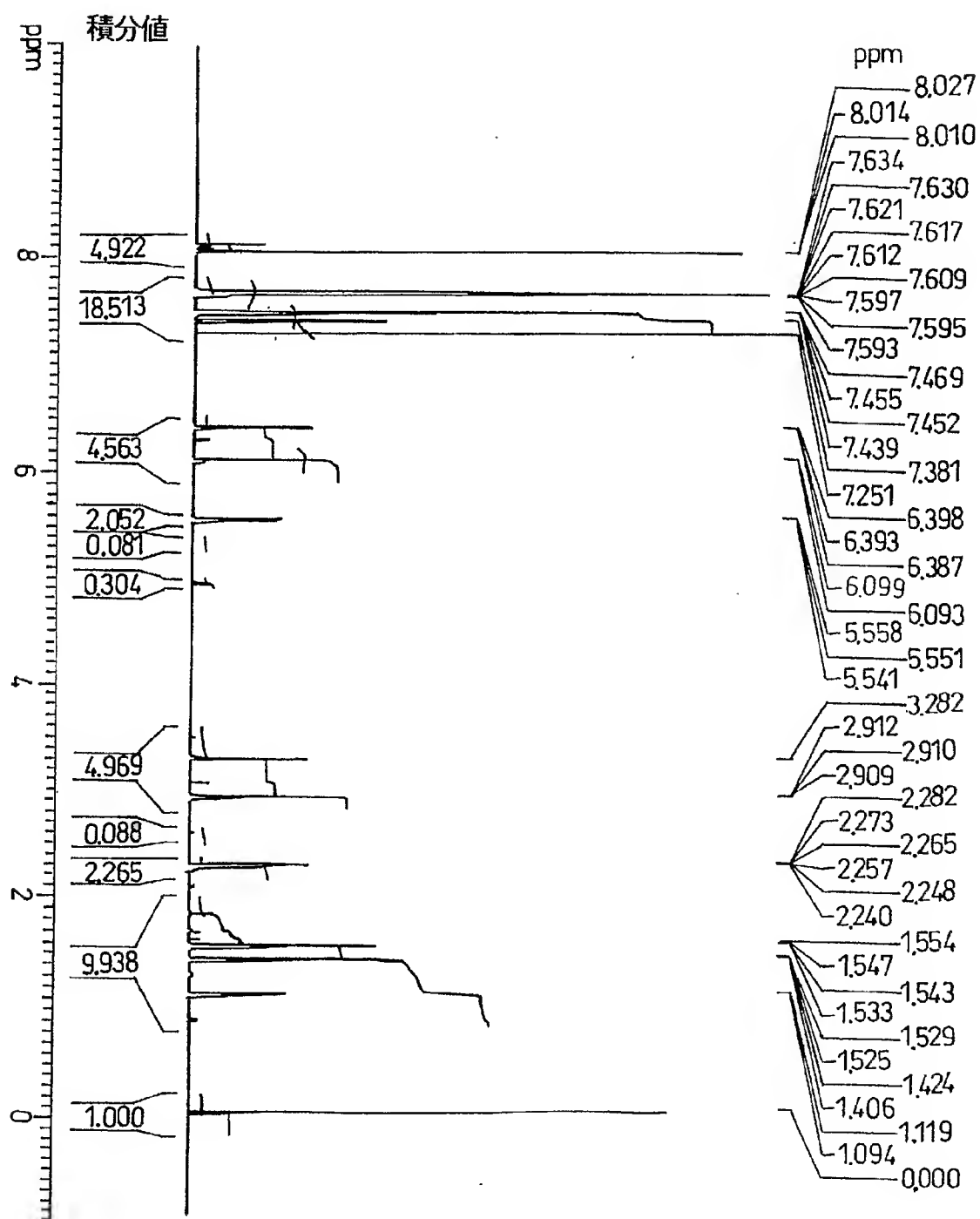


(2 m)

〔式中、 t 、 u 、 a 、 b 、 c および d は、請求の範囲第 6 項に記載の一般式 (2) に関して定義のとおりである。〕

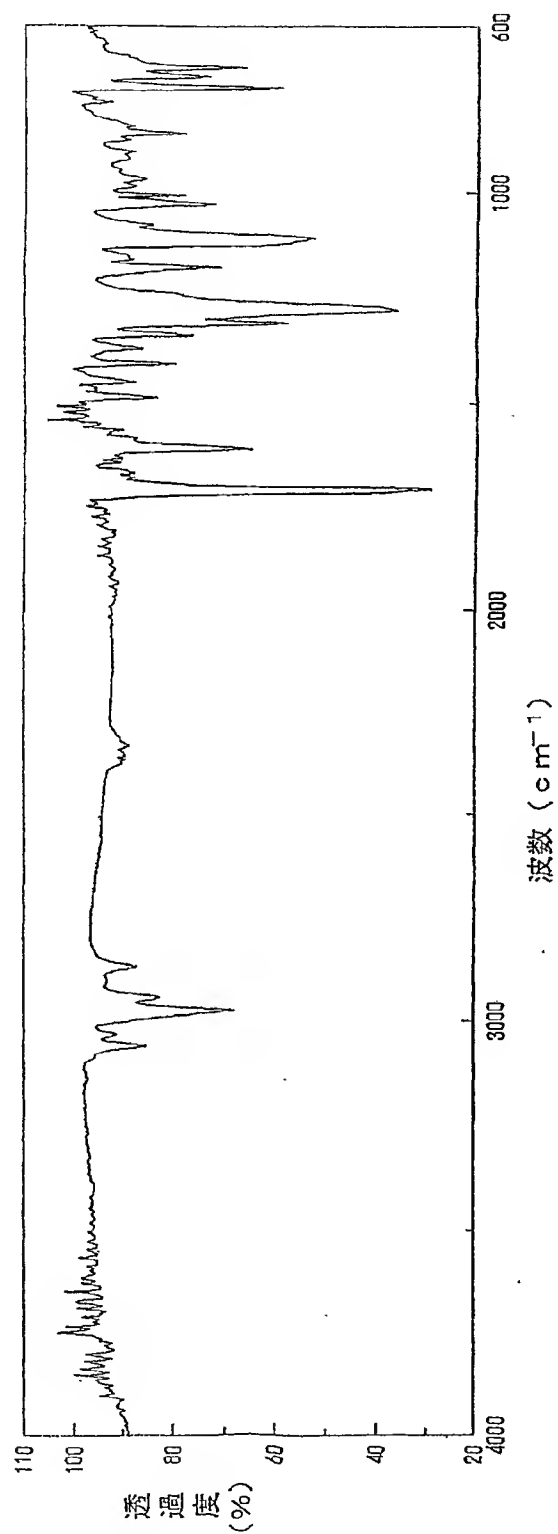
1/20

第 1 図



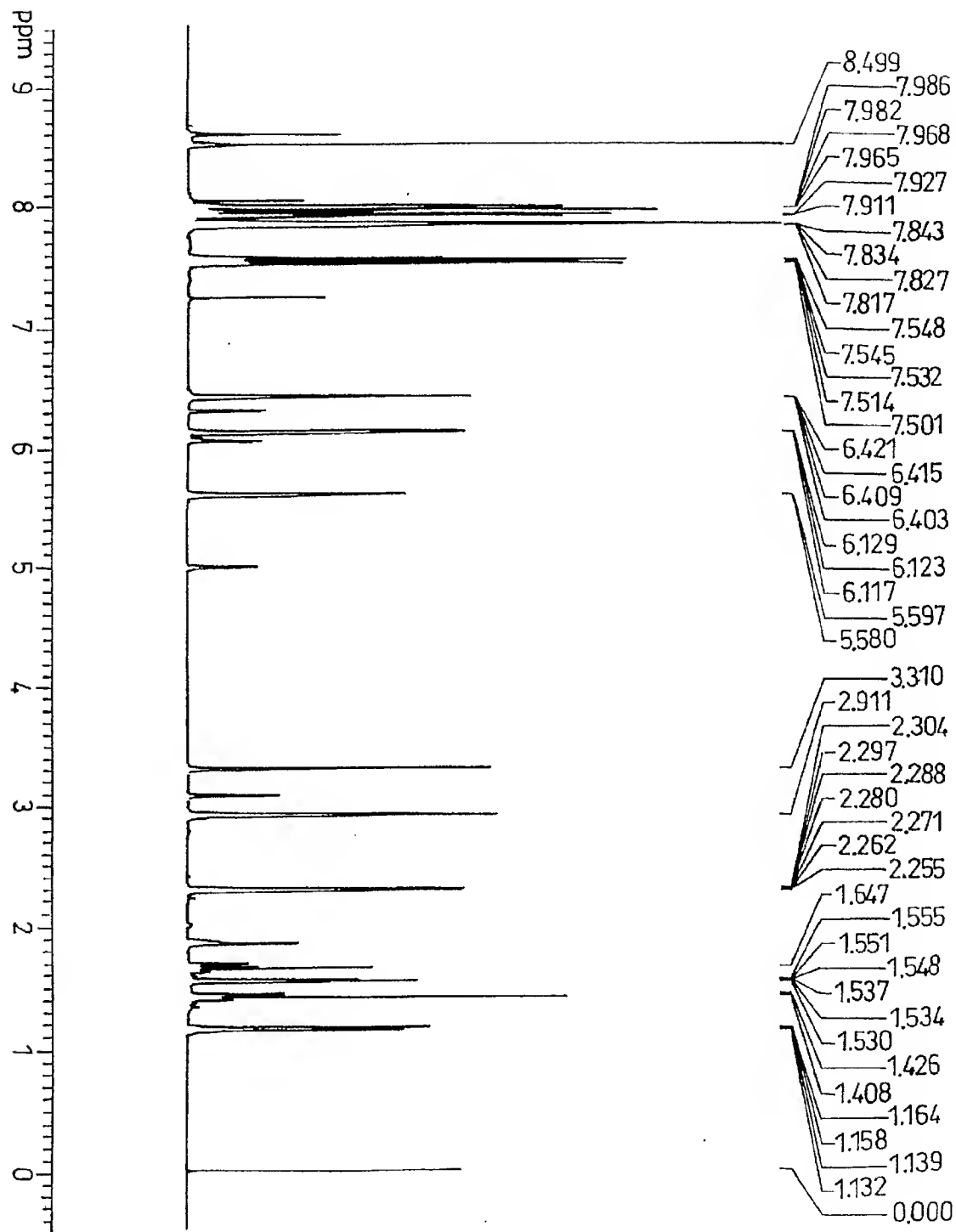
2/20

第 2 図



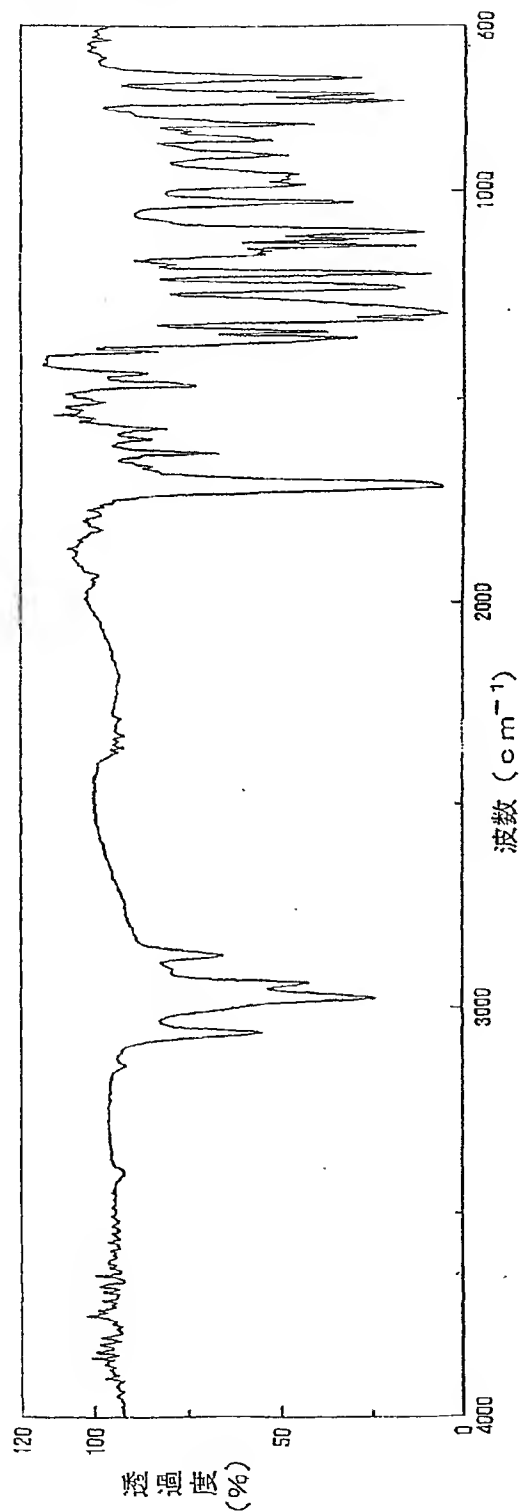
3/20

第 3 図



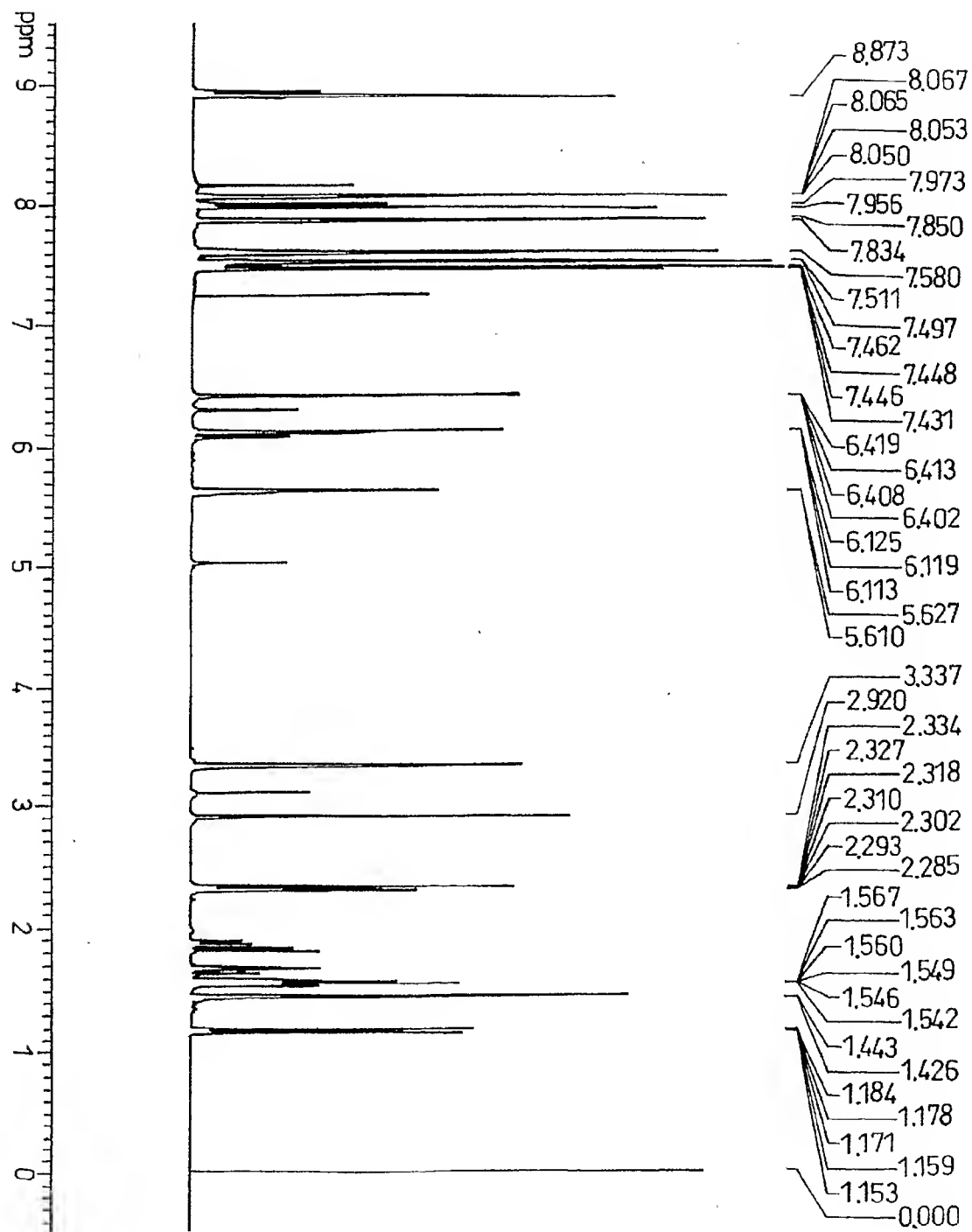
4/20

第 4 図



5/20

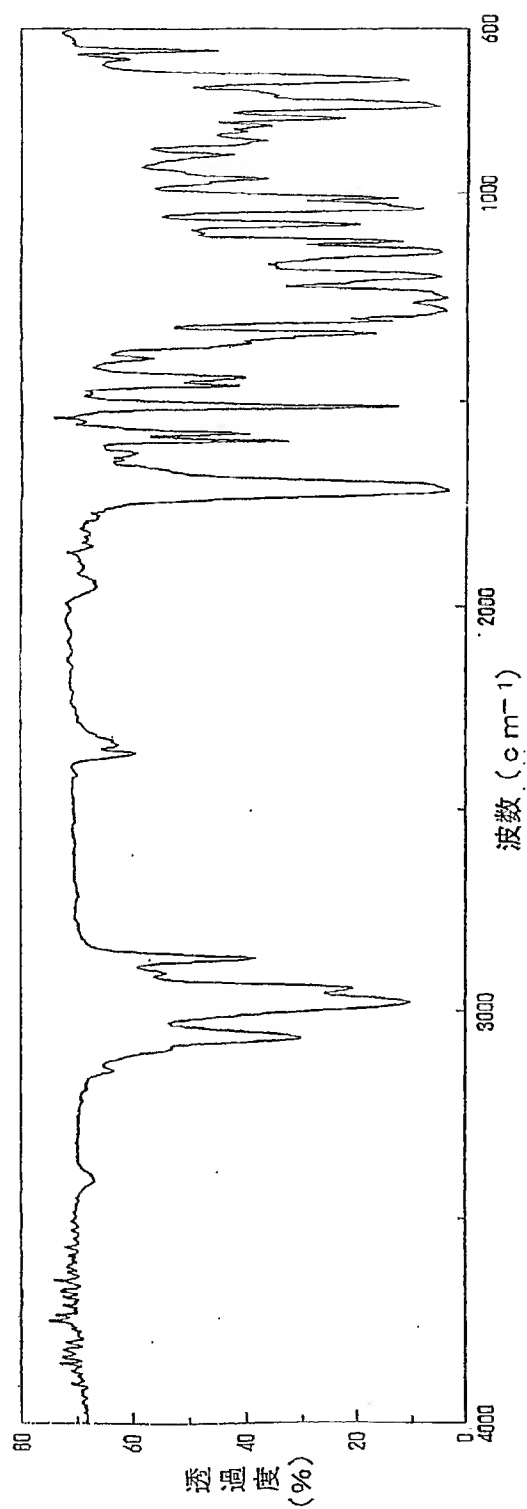
第 5 図



差替え用紙 (規則26)

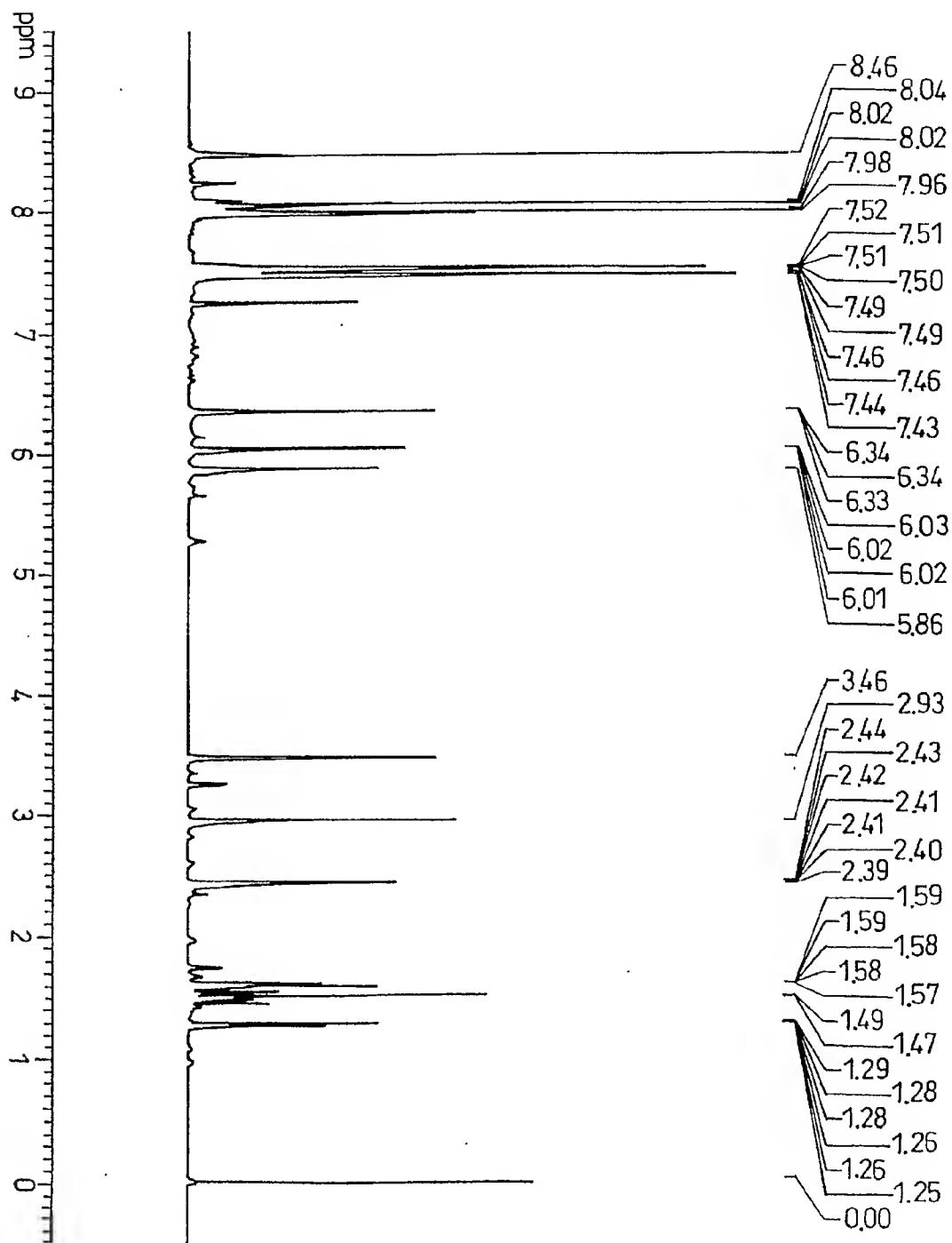
6/20

第 6 図



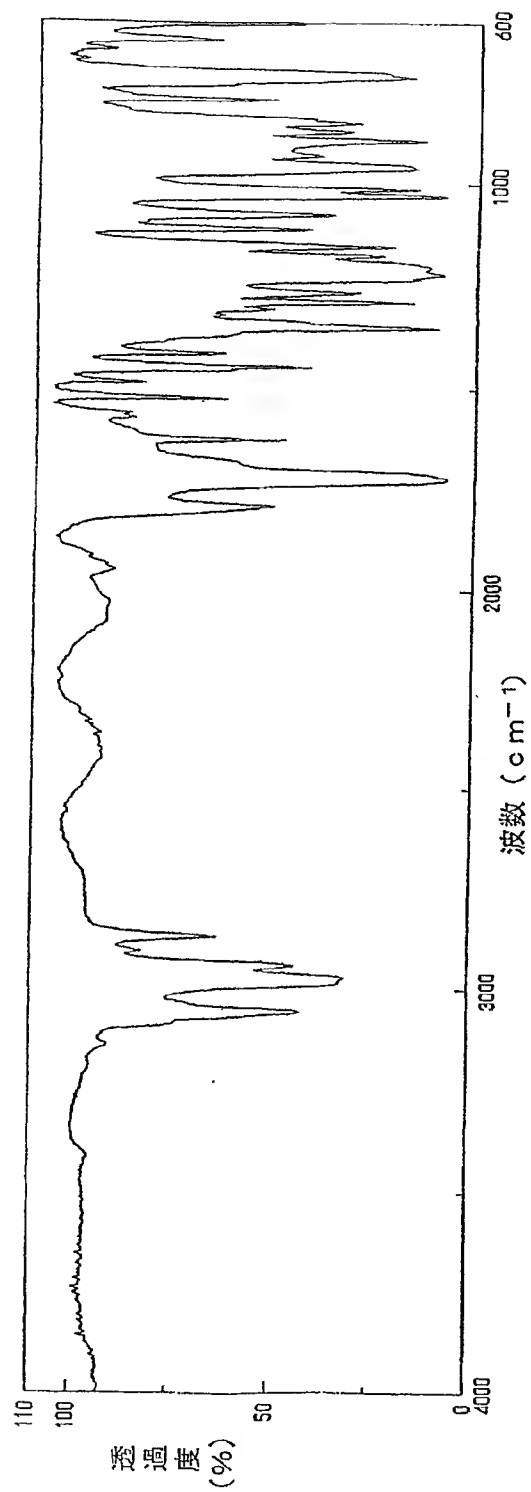
7/20

第 7 図



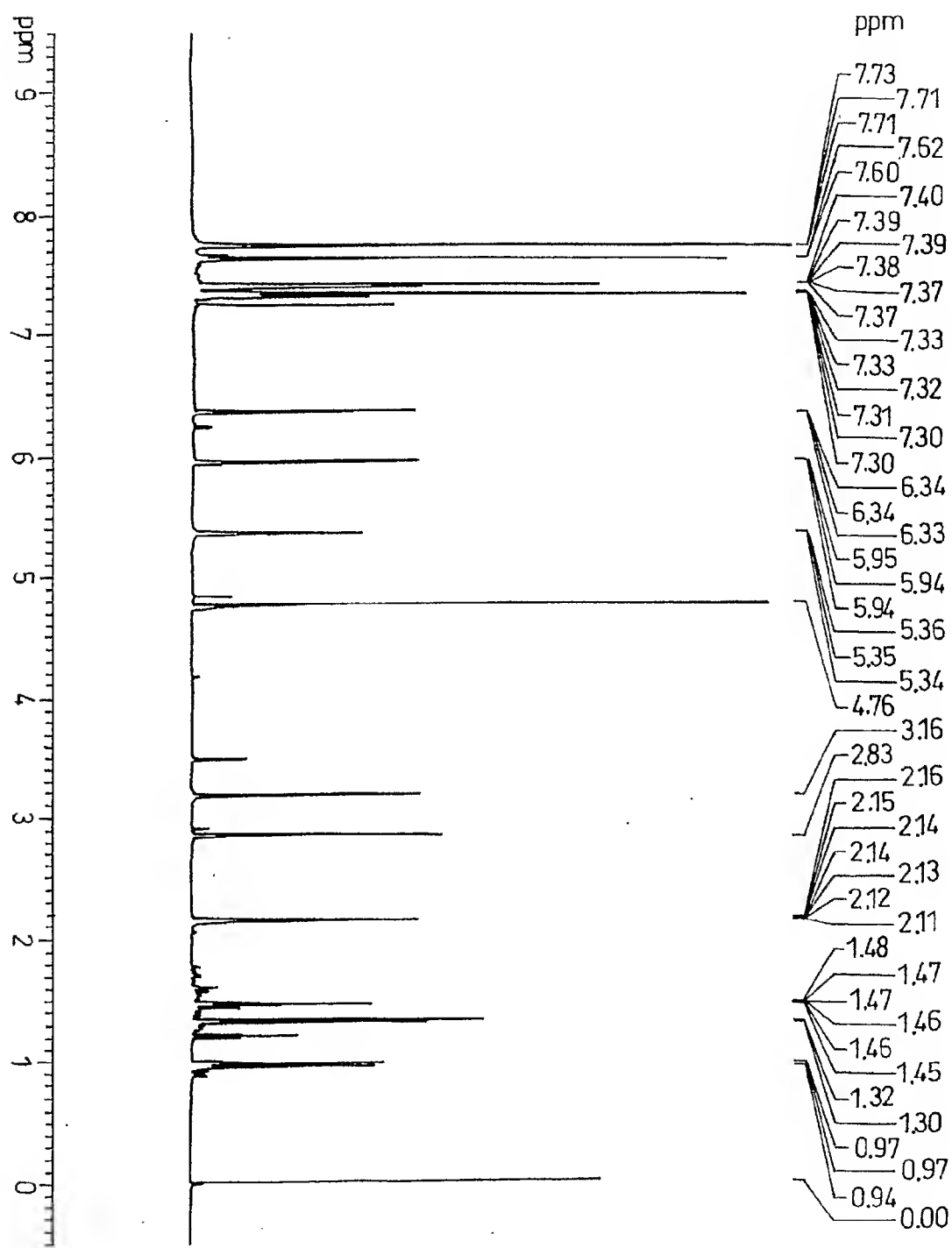
8/20

第 8 図



9/20

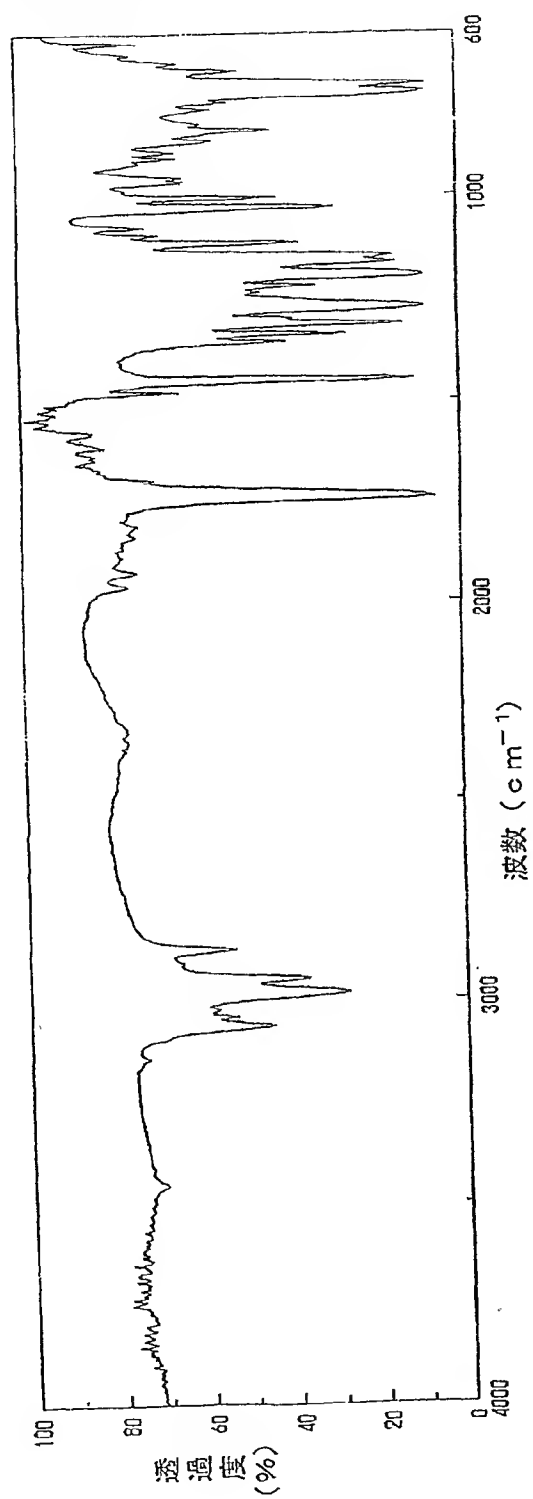
第 9 図



差替え用紙 (規則26)

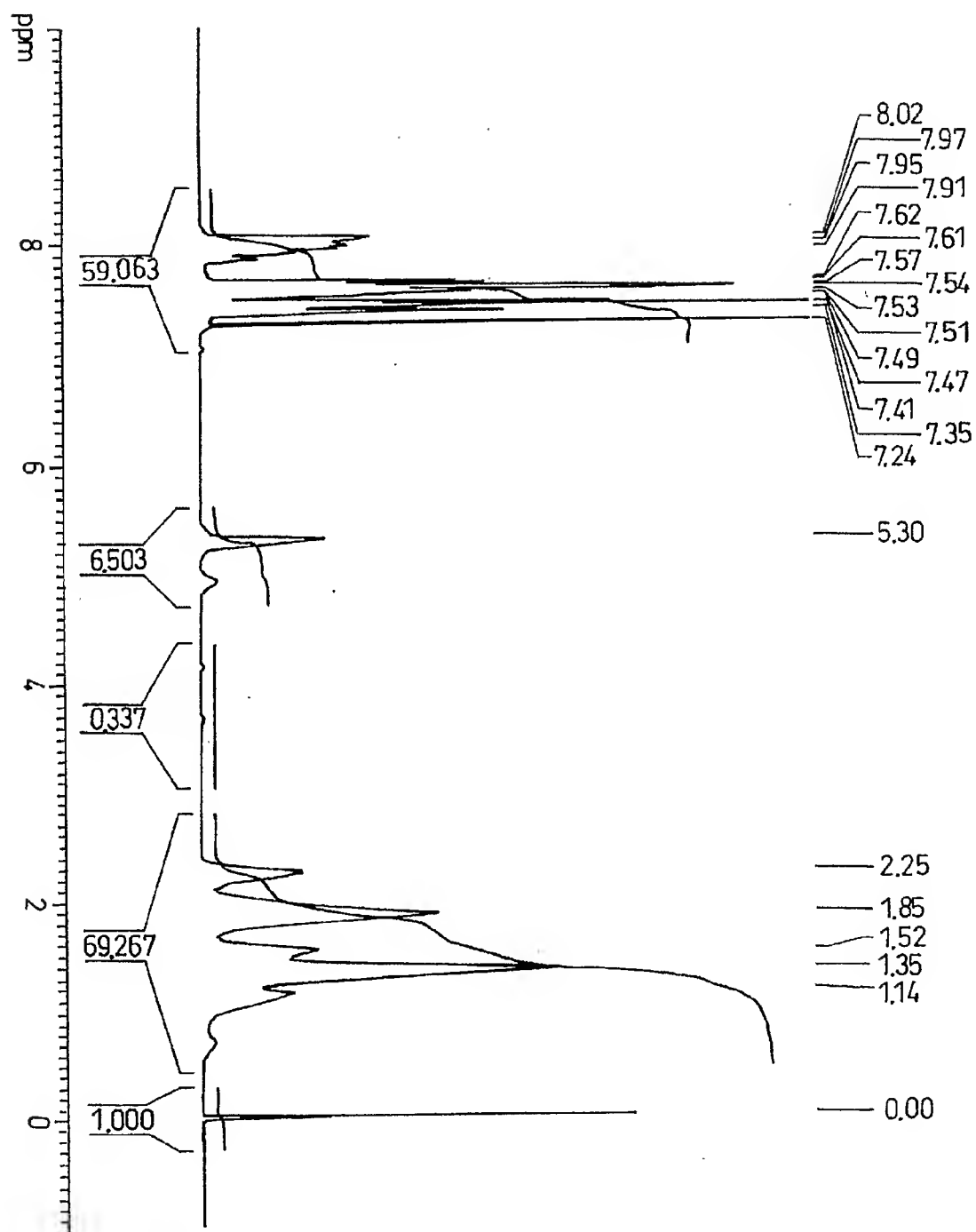
10/20

第 10 図



11/20

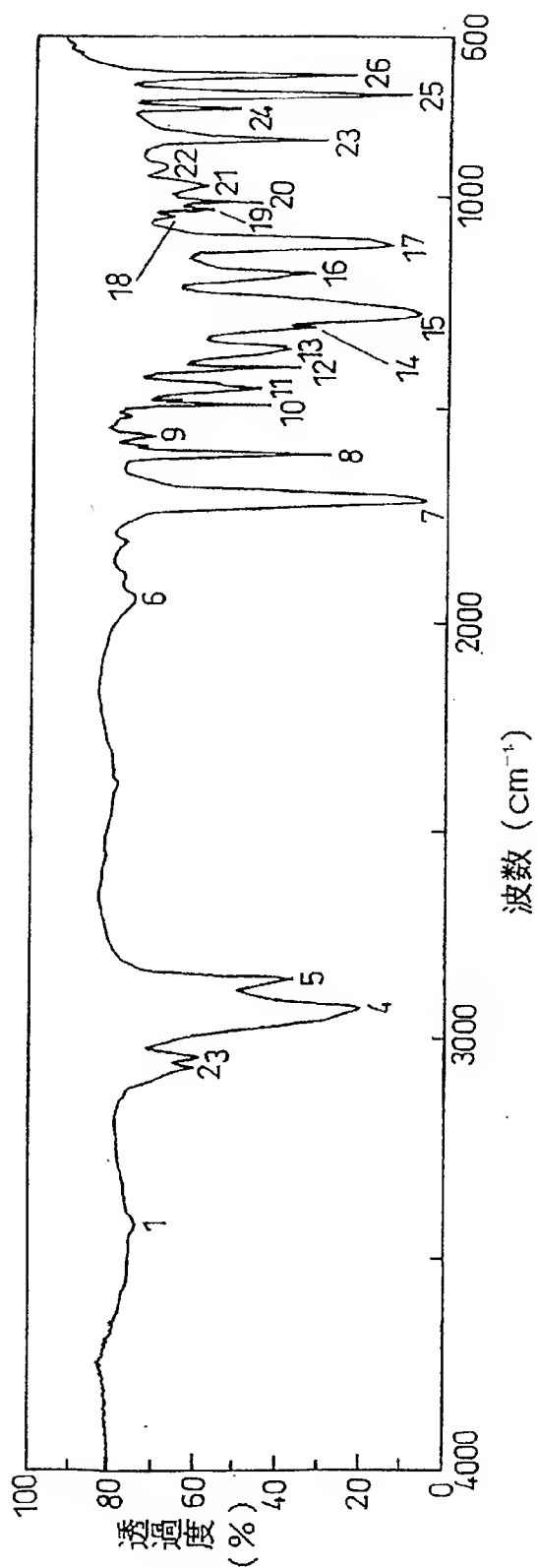
第 11 図



差替え用紙 (規則26)

12/20

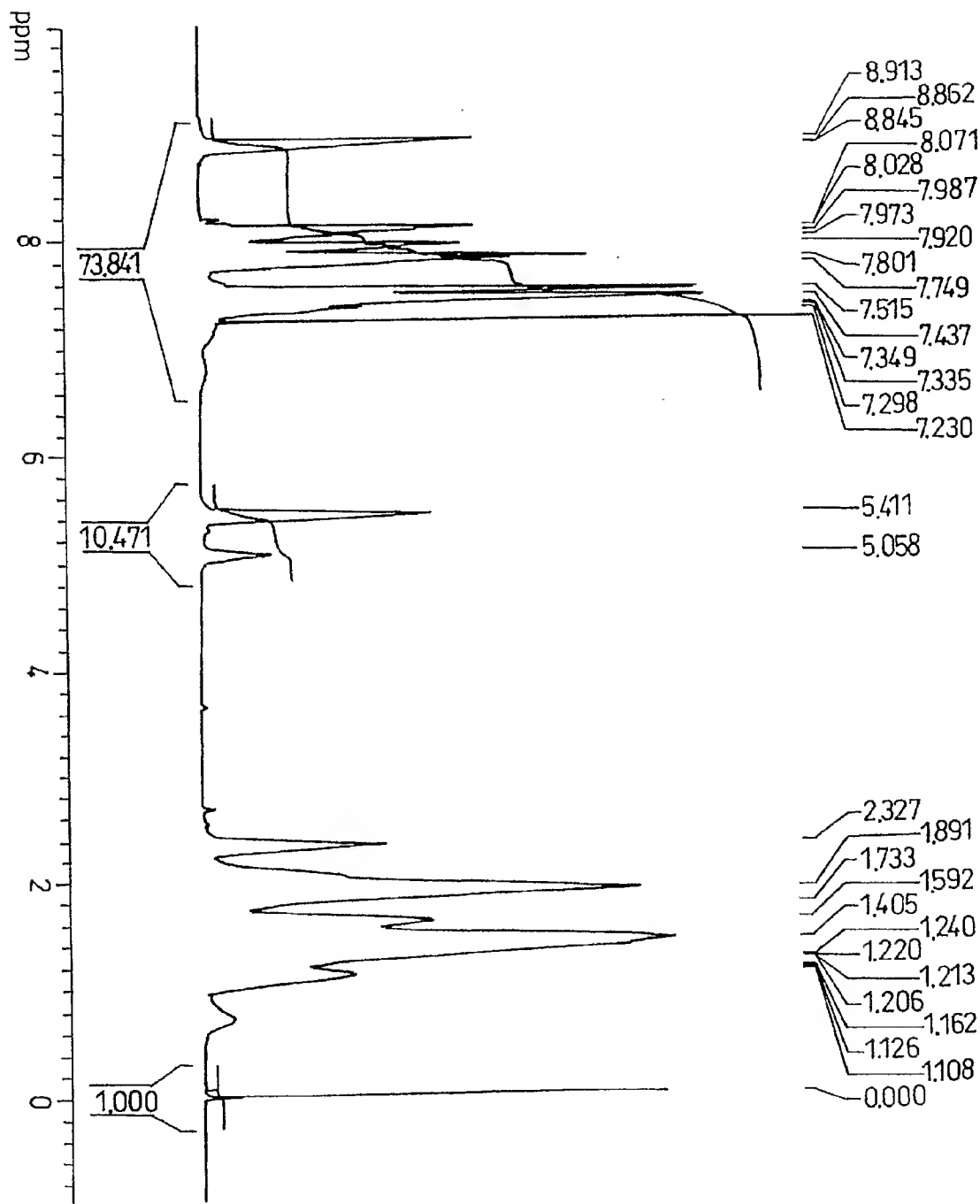
第 12 図



差替え用紙(規則26)

13/20

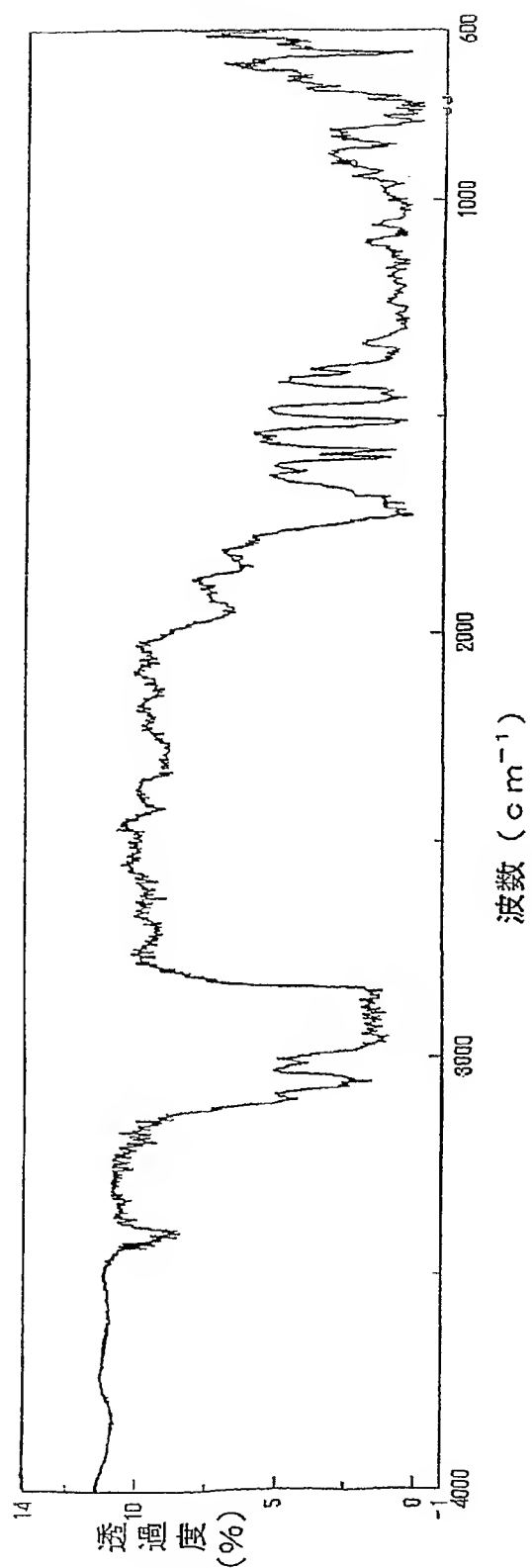
第 13 図



差替え用紙 (規則26)

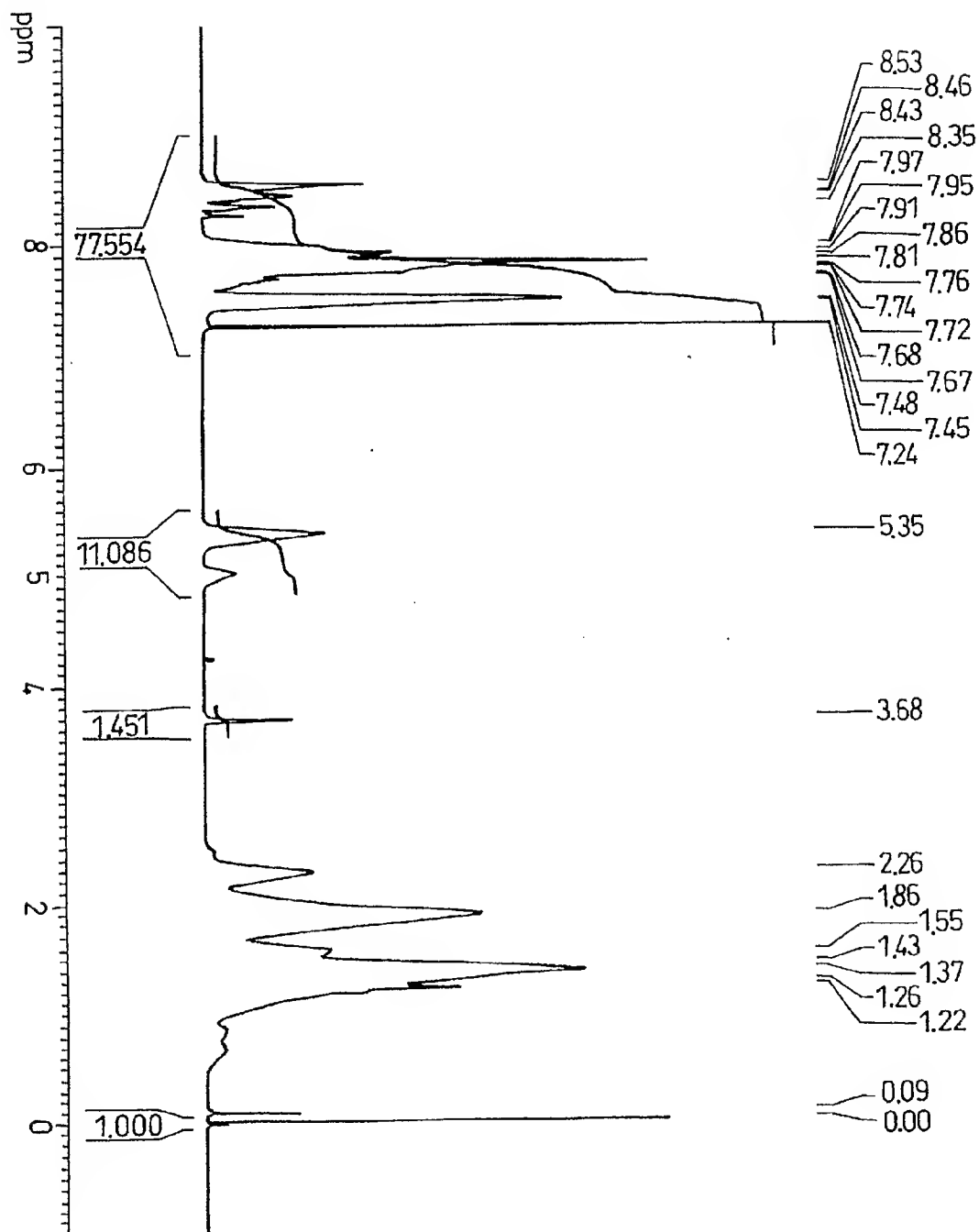
14/20

第 14 図



15/20

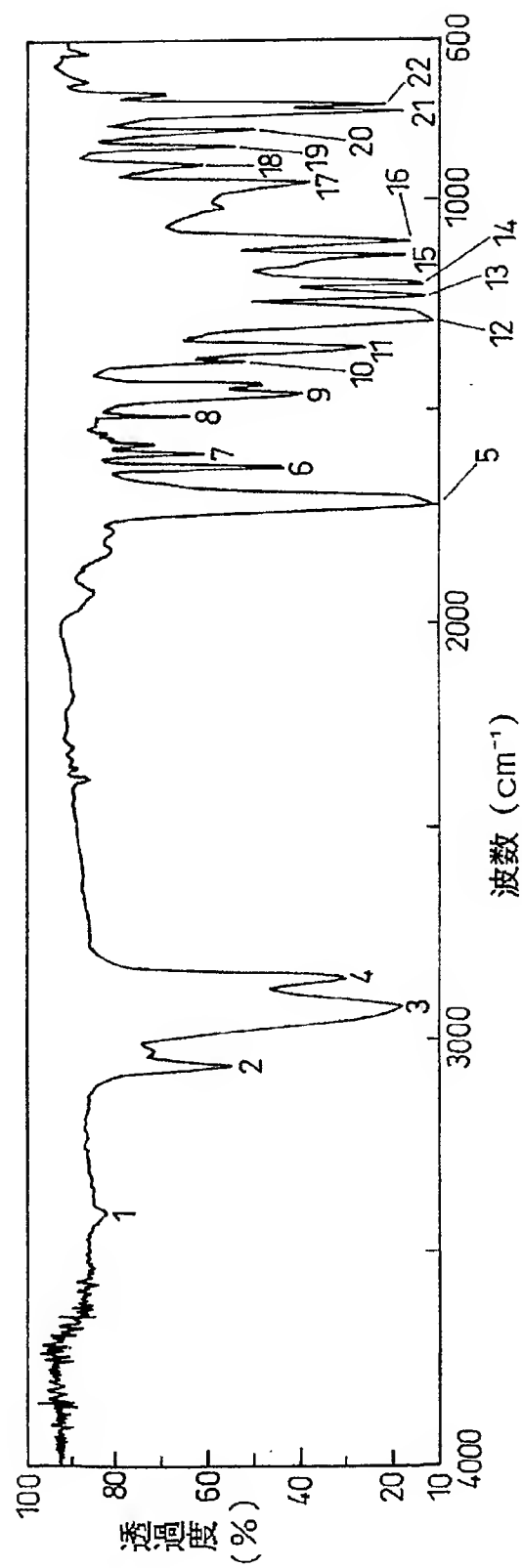
第 15 図



差替え用紙 (規則26)

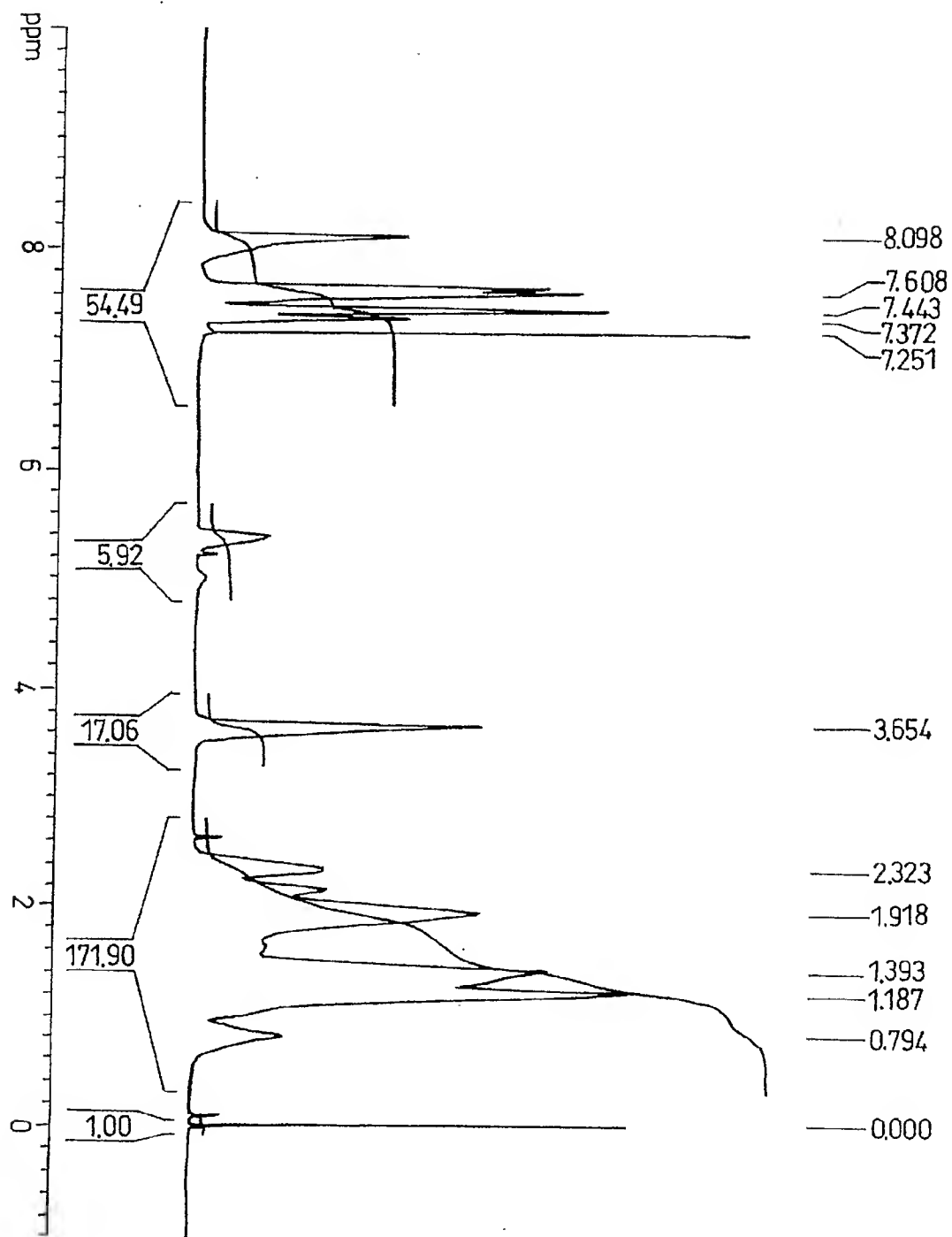
16/20

第 16 図



17/20

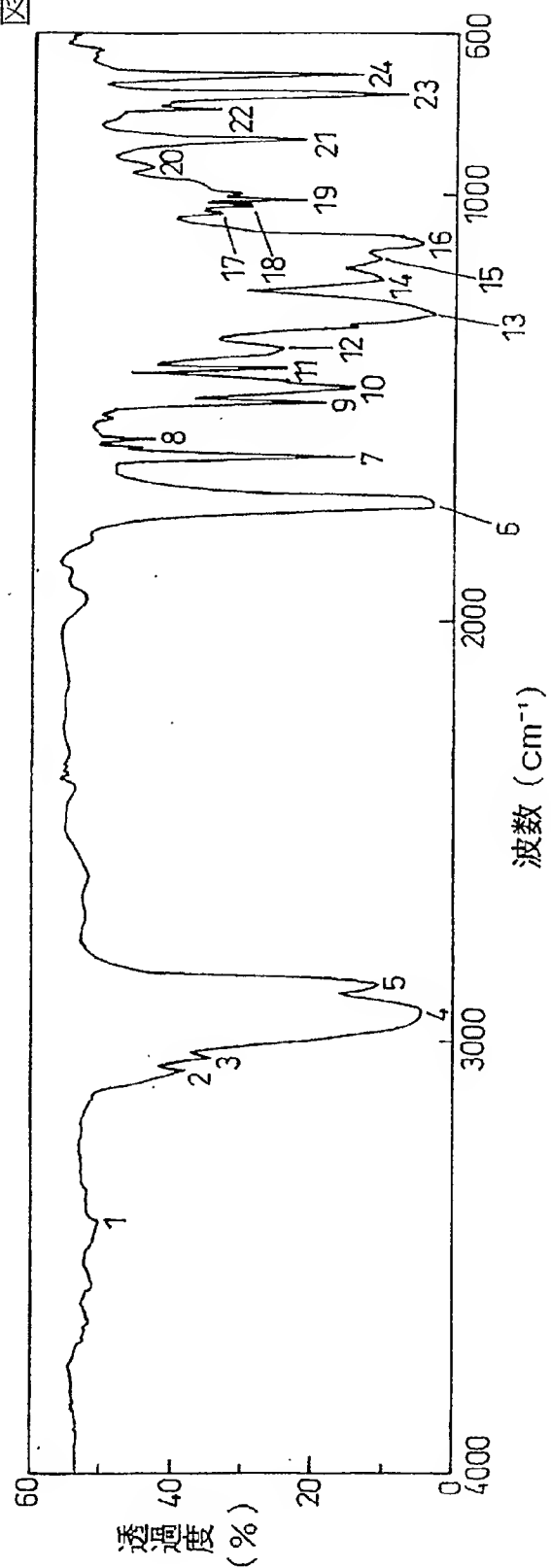
第 17 図



差替え用表 (規則26)

18/20

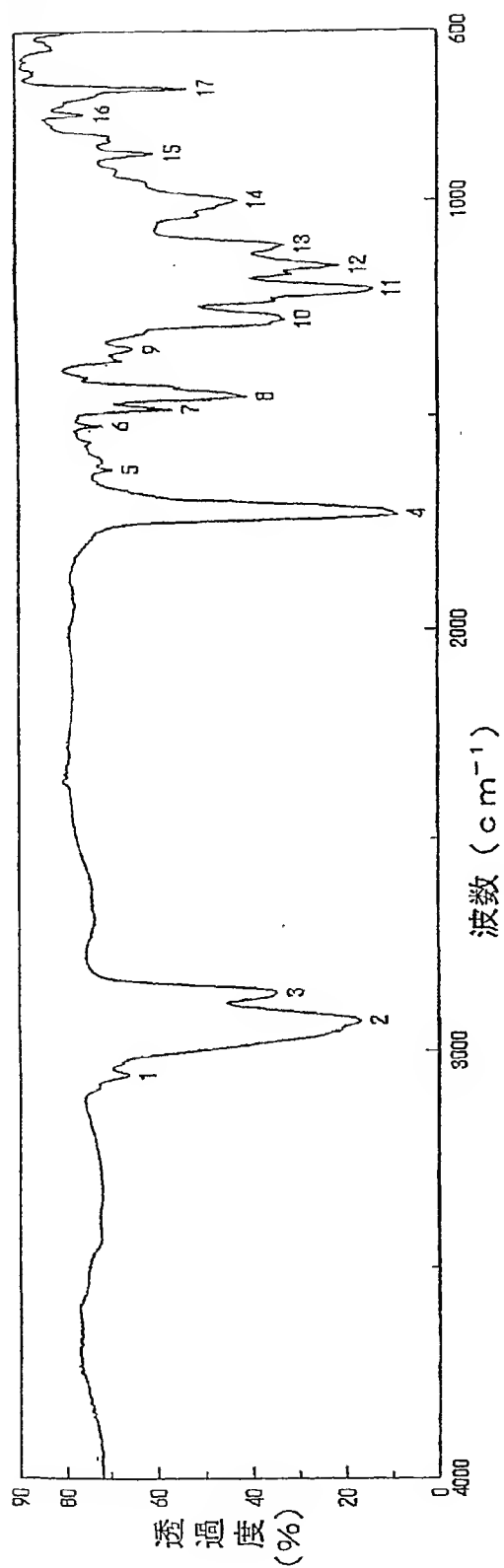
第 18 図



産替え用紙 (規則26)

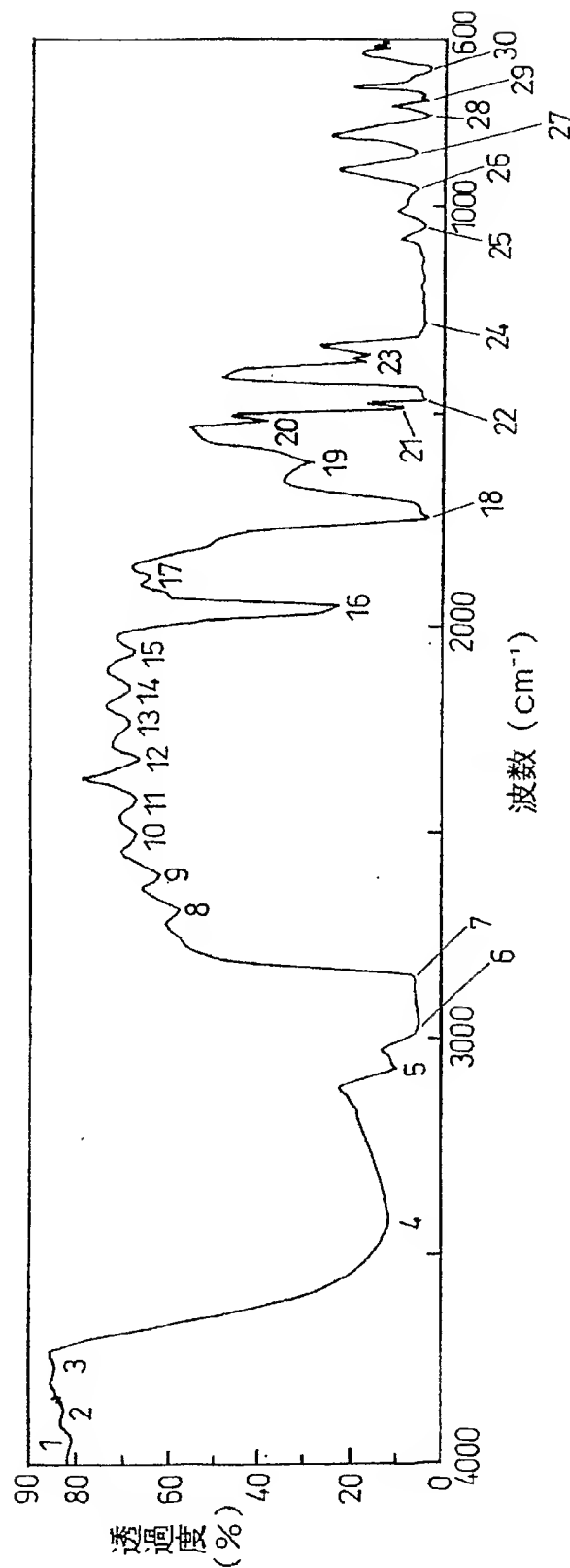
19/20

第 19 図



第 20 図

20/20



産替え用紙(規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C69/76, 69/753, C08G61/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C69/76, 69/753, 69/013, C08G61/00-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4250063 A1 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 10 February, 1981 (10.02.81), Claims & JP 53-34890 A & JP 53-8700 A	1-11
Y A	EP 1053986 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 22 November, 2000 (22.11.00), Claims; Par. Nos. [0013], [0028] to [0034], [0049] to [0053] & JP 2000-327633 A	1-4 5-11
Y A	EP 1053986 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 22 November, 2000 (22.11.00), Claims; Par. Nos. [0015], [0029] to [0036], [0039], [0141], [0144] & JP 2000-330283 A	1-4 5-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
27 December, 2002 (27.12.02)

 Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 56-164109 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 17 December, 1981 (17.12.81), Claims (Family: none)	1-4 5-11
Y A	WO 91/00278 A1 (CIBA-GEYGY AG), 10 January, 1991 (10.01.91), Claims; page 43, lines 28 to 30 & JP 04-502473 W & US 5183492 A1	1-4 5-11
Y	WO 01/79324 A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 25 October, 2001 (25.10.01), Page 59, line 6 & JP 2001-354756 A & US 2002/165328 A1	1-11
Y A	DE 2807494 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 June, 1978 (14.06.78), Page 17 & JP 54-54149 A & US 4180652 A	1-4 5-11
Y A	JP 2001-98031 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0013], [0017] & KR 2001-20724 A	1-4 5-11
Y A	GB 1086021 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 04 October, 1967 (04.10.67), Page 2, lines 7 to 10 (Family: none)	1-4 5-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C07C69/76, 69/753, C08G61/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C07C69/76, 69/753, 69/013, C08G61/00-61/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4250063 A1 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 1981.02.10, 特許請求の範囲 & JP 53-34890 A & JP 53-8700 A	1-11
Y A	EP 1053986 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2000.11.22, 特許請求の範囲, [0013], [0028]-[0034], [0049]-[0053] & JP 2000-327633 A	1-4 5-11
Y A	EP 1053986 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2000.11.22, 特許請求の範囲, [0015], [0029]-[0036],	1-4 5-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27.12.02	国際調査報告の発送日 14.01.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 寺坂 真貴子 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 9457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	[0039], [0141], [0144] & JP 2000-330283 A	
Y A	JP 56-164109 A (日本石油化学株式会社) 198 1. 12. 17, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-4 5-11
Y A	WO 91/00278 A1 (CIBA-GEIGY AG) 1991. 01. 10, 特許請求の範囲, 第43頁第28-30行 & JP 04-502473 W & US 5183492 A1	1-4 5-11
Y A	WO 01/79324 A1 (三井化学株式会社) 2001. 10. 25, 第59頁第6行 & JP 2001-354756 A & US 2002/165328 A1	1-11
Y A	DE 2807494 A1 (Asahi Kasei Kogyo K.K.) 197 8. 06. 14, 第17頁 & JP 54-54149 A & US 4180652 A	1-4 5-11
Y A	JP 2001-98031 A (三星電子株式会社) 200 1. 04. 10, 第13, 17段落 & KR 2001-207 24 A	1-4 5-11
Y A	GB 1086021 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIM ITED) 1967. 10. 04, 第2頁第7-10行 (ファミリー無 し)	1-4 5-11